RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia sino al 19 luglio 1903.

Matematica. — *Le trasformazioni infinitesime applicate ad una forma differenziale di ordine r.* Nota IV del Corrispondente Ernesto Pascal.

Facendo seguito alle altre mie precedenti Note (1), mi propongo con questa di ricercare il risultato dell'applicazione di una trasformazione infinitesima su di una forma $X^{(r)}$, e indi dedurre di qui i teoremi relativi ai casi in cui la trasformazione infinitesima lasci invariata o la equazione $X^{(r)} = 0$, ovvero, in particolare, la forma $X^{(r)}$.

1. *Applicazione di una trasformazione infinitesima* Ξ *sulla forma* $X^{(r)}$. — Operando la

$$\Xi = \sum_i \xi_i \frac{\partial}{\partial x_i} \tag{1}$$

sulla

$$X^{(r)} = \sum_{m=1}^{r} \sum_{j_1 \cdots j_m} X_{j_1 \cdots j_m} \delta^{(r)}_{j_1 \cdots j_m}, \tag{2}$$

tenendo conto della formola (24) della Nota I e osservando che al solito

$$\sum_{j_1 \cdots j_m} \frac{1}{m} S_{j_m} = \sum_{j_1 \cdots j_m},$$

(1) Questi Rendiconti (5), t. XII, 1903, 1° sem., pp. 325-332, 365-377, e 399-408.

si ha:

$$\Xi X^{(r)} = \sum_{m=1}^{r} \sum_{j_1 \cdots j_m} \sum_i \xi_i \frac{\partial X_{j_1 \cdots j_m}}{\partial x_i} \delta^{(r)}_{j_1 \cdots j_m} +$$

$$+ \sum_{m=2}^{r} \sum_{j_1 \cdots j_m} X_{j_1 \cdots j_m} \cdot \sum_{k=1}^{r-m+1} \binom{r}{k} d^k \xi_{j_m} \delta^{(r-k)}_{j_1 \cdots j_{m-1}} + \sum_j X_j \, d^r \xi_j .$$

Ordinando rispetto a k, cioè ponendo:

$$\sum_{m=2}^{r} \sum_{k=1}^{r-m+1} = \sum_{k=1}^{r-1} \sum_{m=2}^{r-k+1},$$

la prima parte della seconda riga può scriversi:

$$\sum_{k=1}^{r-1} \binom{r}{k} \left[\sum_{m=2}^{r-k+1} \sum_{j_1 \cdots j_m} X_{j_1 \cdots j_m} \delta^{(r-k)}_{j_1 \cdots j_{m-1}} \right] d^k \xi_{j_m}$$

e mutando j_m in i, e indi tenendo conto del simbolo introdotto colla formola (9) della Nota III, e aggiungendo anche l'ultimo termine della seconda riga, quest'ultima espressione può, più brevemente, scriversi:

$$\sum_i \sum_{k=1}^{r} \binom{r}{k} X^{(r-k,0)}_{i,0} \, d^k \xi_i . \tag{3}$$

Consideriamo ora l'invariante

$$A = \sum_i \xi_i X_i \tag{4}$$

e i covarianti $C^{(\mu)}$ considerati nel paragrafo 4 della Nota III,

$$C^{(\mu)} = \sum_i \xi_i X^{(0,\mu)}_{i,0} \tag{5}$$

e calcoliamo l'espressione

$$d^r A + \sum_{\mu=1}^{r} (-1)^\mu \binom{r}{\mu} d^{r-\mu} C^{(\mu)} . \tag{6}$$

Il A equivale al $C^{(0)}$, quindi questa espressione può anche scriversi più brevemente:

$$\sum_{\mu=0}^{r} (-1)^\mu \binom{r}{\mu} d^{r-\mu} C^{(\mu)} \tag{7}$$

cioè:

$$\sum_i \sum_{\mu=0}^{r} (-1)^\mu \binom{r}{\mu} \sum_{k=0}^{r-\mu} \binom{r-\mu}{k} d^{r-\mu-k} X_{i,0}^{(0,\mu)} d^k \xi_i$$

$$= \sum_i \sum_{k=0}^{r} \sum_{\mu=0}^{r-k} (-1)^\mu \binom{r}{\mu} \binom{r-\mu}{k} d^{r-k-\mu} X_{i,0}^{(0,\mu)} d^k \xi_i .$$

Ma

$$\binom{r}{\mu}\binom{r-\mu}{k} = \binom{r}{k}\binom{r-k}{\mu}$$

onde la precedente espressione può scriversi:

$$\sum_i \sum_{k=0}^{r} \binom{r}{k} \left[\sum_{\mu=0}^{r-k} (-1)^\mu \binom{r-k}{\mu} d^{r-k-\mu} X_{i,0}^{(0,\mu)} \right] d^k \xi_i$$

e la quantità in parentesi quadra è, per effetto della formola generale (13) della Nota III, eguale semplicemente a

$$X_{i,0}^{(r-k,0)} ,$$

onde infine si ha:

$$(8) \qquad \sum_i \sum_{k=0}^{r} \binom{r}{k} X_{i,0}^{(r-k,0)} d^k \xi_i$$

di cui la parte da $k = 1$ a $k = r$ equivale alla (3); possiamo perciò scrivere (sostituendo a $X_{i,0}^{(r,0)}$ il proprio valore):

$$(9) \qquad \Xi X^{(r)} = d^r A + \sum_{\mu=1}^{r} (-1)^\mu \binom{r}{\mu} d^{r-\mu} C^{(\mu)} +$$

$$+ \sum_i \xi_i \sum_{m=1}^{r} \sum_{j_1 \cdots j_m} \left[\frac{\partial X_{j_1 \cdots j_m}}{\partial x_i} - X_{j_1 \cdots j_m i} \right] \delta_{j_1 \cdots j_m}^{(r)}$$

e l'ultima parte è precisamente della specie dei covarianti $D^{(s)}$ considerati colla formola (18) della Nota precedente. Essa sarebbe propriamente $D^{(r)}$, ma, come abbiamo a suo luogo osservato, l'indice di D per una $X^{(r)}$ fondamentale non può superare $r - 1$; la comparsa di $D^{(r)}$ in (9) dipende dal fatto che nella (9) compare anche la $C^{(r)}$ che neanche ha significato per una $X^{(r)}$, mentre invece la combinazione della $C^{(r)}$ colla $D^{(r)}$, cioè

$$\begin{aligned} &- C^{(r)} + D^{(r)} \quad \text{se } r \text{ è dispari} \\ &+ C^{(r)} + D^{(r)} \quad \text{se } r \text{ è pari,} \end{aligned}$$

costituisce in ogni caso la $L^{(r)}$ considerata colla formola (19) della Nota precedente, e che ha significato per una forma fondamentale di ordine r, non dipendendo da coefficienti X a *più* che r indici.

Abbiamo dunque la importante formola generale:

$$(10) \qquad \Xi X^{(r)} = d^r \Delta + \sum_{\mu=1}^{r-1} (-1)^\mu \binom{r}{\mu} d^{r-\mu} C^{(\mu)} + L^{(r)}$$

che per $r = 2$ diventa la (8) dell'altra mia Nota: *Trasformazioni infinitesime e forme ai differenziali di second'ordine*, pubblicata l'anno scorso in questi medesimi Rendiconti (1).

2. *Ulteriore riduzione della formola* (10) — Il secondo membro della formola (10) è una forma differenziale di ordine r *del medesimo tipo della forma fondamentale* $X^{(r)}$, *cioè tale che ogni suo termine ha per fattore un* $\delta^{(r)}$. Ciò, se è evidente per la prima e ultima parte, cioè per $d^r \Delta$ e $L^{(r)}$, è tutt'altro che evidente per la parte intermedia, cioè per

$$(11) \qquad \sum_{\mu=1}^{r-1} (-1)^\mu \binom{r}{\mu} d^{r-\mu} C^{(\mu)}$$

di cui ogni termine apparisce moltiplicato per il prodotto di due δ, cioè per un $\delta^{(r-\mu)}\ \delta^{(\mu)}$, di cui la somma degli indici superiori è sempre r.

Si tratterà dunque di trasformare (11) servendoci delle identità fra le δ che abbiamo già stabilito nella Nota I, e di altre formole che abbiamo ricercato nella Nota III.

Resterà così dimostrato un teorema che, come è facile comprendere, ha in queste ricerche, una importanza fondamentale, e cioè:

Il risultato dell'applicazione di una trasformazione infinitesima ad una forma differenziale $X^{(r)}$, *dà luogo ad una forma differenziale del medesimo ordine e* TIPO *della* $X^{(r)}$ *medesima.*

Una quistione di questo genere non si presentava per le forme di second'ordine, perchè per esse il tipo della $X^{(2)}$ non è un tipo particolare, ma sibbene qualunque forma di second'ordine è una $X^{(2)}$. È per $r > 2$ che la forma che si genera differenziando r volte una funzione, è di tipo speciale, ma però a carattere invariantivo, come abbiamo in altro luogo dimostrato (2).

Esaminando la formola (17) della Nota III, si osserva che le $C^{(\mu)}$ $(\mu = 1, 2, \ldots r-1)$ formano una successione perfettamente analoga a

(1) (5), t. XI, 1902, 2° sem., pp. 167-173.

(2) *Su di un invariante simultaneo*, ecc. Rend. Ist. Lomb. (2), t. 35, 1902.

quella dei covarianti evidenti di $X^{(r)}$, e di cui abbiamo trattato nel paragrafo 1 della Nota precedente. Ora noi abbiamo nel medesimo luogo trovata la formola per il differenziale di ordine qualsiasi di una $X^{(s)}$ (v. formola (5) della Nota III); potremo dunque cominciare ad applicare la predetta formola cambiandovi solo le X nelle C. La (11) diventa:

$$(12) \qquad \sum_{\mu=1}^{r-1} \sum_{q=0}^{r-\mu} (-1)^{\mu} \binom{r}{\mu} \binom{r-\mu}{q} C^{(r-q,q)}$$

dove con $C^{(r-q,q)}$ si intende una espressione formata mediante i coefficienti

$$(13) \qquad C_{j_1 \cdots j_m} = \sum_i \xi_i \left((i, j_1 \ldots j_m)\right)_x$$

nello stesso modo che la $X^{(r-q,q)}$ è formata mediante i coefficienti $X_{j_1 \cdots j_m}$ (v. Nota III).

Staccando la parte per $q = 0$, ponendo

$$\sum_{\mu=1}^{r-1} \sum_{q=1}^{r-\mu} = \sum_{q=1}^{r-1} \sum_{\mu=1}^{r-q}$$

e

$$\binom{r}{\mu}\binom{r-\mu}{q} = \binom{r}{q}\binom{r-q}{\mu}$$

la (12) può scriversi:

$$\sum_{\mu=1}^{r-1} (-1)^{\mu} \binom{r}{\mu} C^{(r)} + \sum_{q=1}^{r-1} \left[\sum_{\mu=1}^{r-q} (-1)^{\mu} \binom{r-q}{\mu} \right] \binom{r}{q} C^{(r-q,q)}$$

ed essendo

$$\sum_{\mu=1}^{r-1} (-1)^{\mu} \binom{r}{\mu} = \quad 0 \qquad \text{se } r \text{ è dispari}$$

$$= -2 \qquad \text{se } r \text{ è pari}$$

e

$$\sum_{\mu=1}^{r-q} (-1)^{\mu} \binom{r-q}{\mu} = -1$$

si ha che la (11) può scriversi:

$$(14) \qquad -\sum_{q=1}^{r-1} \binom{r}{q} C^{(r-q,q)} \qquad \text{se } r \text{ è dispari}$$

$$(15) \qquad -2C^{(r)} - \sum_{q=1}^{r-1} \binom{r}{q} C^{(r-q,q)} \qquad \text{se } r \text{ è pari.}$$

È da notare che in queste espressioni pare che compaiano i coefficienti C a r indici inferiori, e per le (13) tali C porterebbero con sè le X a $r+1$ indici inferiori, le quali non esistono per una $X^{(r)}$ fondamentale; ma si può verificare che i suddetti coefficienti C compaiono in (14) (15) solo *apparentemente*. Per la simmetria delle formole a noi però conviene conservarli.

Ponendo $r-q=p$, e sostituendo a $C^{(r-q,q)}$ il suo valore dato dalla formola (4) della Nota III, la (14) può scriversi:

$$-\sum_{p=1}^{r-1}\binom{r}{p}\sum_{m=1}^{p}\sum_{\rho=m+1}^{r+m-p}\sum_{j}\sum_{i}((j_1\dots j_m\,,\,i_1\dots i_{\rho-m}))_C\,\delta^{(p)}_{j_1\dots j_m}\,\delta^{(r-p)}_{i_1\dots i_{\rho-m}}$$

dove è da notare che i simboli a doppia parentesi sono costruiti prendendo naturalmente a fondamento le C e non le X, donde la ragione del C segnato come indice in basso.

Essendo ora identicamente:

$$\sum_{p=1}^{r-1}\sum_{m=1}^{p}\sum_{\rho=m+1}^{r+m-p}=\sum_{\rho=2}^{r}\sum_{m=1}^{\rho-1}\sum_{p=m}^{r+m-\rho}$$

la precedente espressione possiamo trasformarla in:

$$-\sum_{\rho=2}^{r}\sum_{m=1}^{\rho-1}\sum_{j}\sum_{i}((j_1\dots j_m\,,\,i_1\dots i_{\rho-m}))_C\sum_{p=m}^{r+m-\rho}\binom{r}{p}\,\delta^{(p)}_{j_1\dots j_m}\,\delta^{(r-p)}_{i_1\dots i_{\rho-m}}$$

e, tenendo conto della relazione fra le δ rappresentata dalla formola (20) della Nota I, possiamo infine scriverla (mutando anche $i_1\dots i_{\rho-m}$ in $j_{m+1}\dots j_\rho$):

$$(16)\qquad -\sum_{\rho=2}^{r}\sum_{j}\sum_{m=1}^{\rho-1}\binom{\rho}{m}((j_1\dots j_m\,,\,j_{m+1}\dots j_\rho))_C\,\delta^{(r)}_{j_1\dots j_\rho}$$

colla qual formola, essendosi ottenuto che ogni termine di (12) viene ad avere per fattore un $\delta^{(r)}$, resta pertanto dimostrato il teorema enunciato in principio di questo paragrafo.

È utile osservare che la dimostrazione che (11) è del tipo della $X^{(r)}$ non dipende affatto dai valori delle C, ma basta che le C formino una successione analoga a quella dei covarianti evidenti, cioè che i coefficienti ad egual numero di indici in una $C^{(\mu)}$ sieno eguali rispettivamente a quelli di ogni altra. Chiameremo *canonica* una siffatta successione. Resta così provato anche questo fatto importante che: *ogni espressione del tipo*

$$\sum_{\mu=1}^{r-1}(-1)^{\mu}\binom{r}{\mu}d^{r-\mu}\,V^{(\mu)}$$

dove le $V^{(\mu)}$ *formino una successione canonica, è una forma differenziale del tipo delle* $X^{(r)}$*, cioè del medesimo tipo da noi considerato sempre in queste ricerche.*

La (16) può scriversi diversamente: fissato un sistema di indici $j_1 \dots j_\varrho$, con essi possono costruirsi $\binom{\varrho}{m}$ simboli $((j_1 \dots j_m , j_{m+1} \dots j_\varrho))$ *diversi*, di cui il gruppo dei primi indici sia formato di m indici e il gruppo dei secondi sia costituito dei rimanenti $\varrho - m$, ricordando che quei simboli sono indipendenti dall'ordine degli indici di ciascuno dei due gruppi. Osservando che in (16) ciascuno degli indici j deve avere tutti i valori da 1 ad n (numero delle variabili x) e che quindi nel sommatorio sono compresi tutti quei $\binom{\varrho}{m}$ simboli costruiti nel modo suindicato con $j_1 \dots j_\varrho$, possiamo, senza alterare il sommatorio, sostituire a ciascun simbolo la somma di tutti i $\binom{\varrho}{m}$ suddetti, e indi dividere per $\binom{\varrho}{m}$. Così operando per ogni valore di m, si riconosce che, ponendo per brevità:

$$
\begin{aligned}
(17) \qquad [[j_1 \dots j_\varrho]]_c = {} & ((j_1 , j_2 \dots j_\varrho))_c + (j_2 , j_1 j_3 \dots j_\varrho))_c + \cdots \\
& + ((j_1 j_2 , j_3 \dots j_\varrho))_c + ((j_1 j_3 , j_2 j_4 \dots j_\varrho))_c + \cdots \\
& + \cdots \cdots \cdots \cdots \\
& + ((j_1 \dots j_{\varrho-1} , j_\varrho))_c + ((j_1 \dots j_{\varrho-2} j_\varrho , j_{\varrho-1}))_c + \cdots
\end{aligned}
$$

di cui è ben evidente la legge di formazione di ciascuna riga, e quella con cui si succedono le varie righe, la (16) può scriversi semplicemente:

$$
(18) \qquad -\sum_{\varrho=2}^{r} \sum_{j} [[j_1 \dots j_\varrho]]_c \, \delta^{(r)}_{j_1 \dots j_\varrho}
$$

e questo è il valore della (11) per r dispari, mentre per r pari bisogna ancora aggiungere $-2\,C^{(r)}$. Possiamo verificare che, come abbiamo detto, le C con r indici inferiori sono comprese solo in apparenza. Giacchè esse intanto non si presentano che nella parte per cui è $\varrho = r$, cioè in

$$
(19) \qquad [[j_1 \dots j_r]]_c .
$$

Tenendo presente la formazione di (17) e quella dei simboli secondarii (v. Nota II) si riconosce che in (19) comparisce $C_{j_1 \dots j_r}$ col coefficiente numerico

$$
(-1)^{r-1}\left[\binom{r}{1} - \binom{r}{2} + \binom{r}{3} - \cdots + (-1)^{r-1}\binom{r}{r-1}\right]
$$

cioè -2 se r è pari, e 0 se r è dispari; quindi se r è dispari quel $C_{j_1 \cdots j_r}$ non comparisce in (18) e quindi in (14); e se r è pari vi comparisce col coefficiente numerico $+2$ in (18), e quindi col coefficiente *zero* in (15).

3. *Relazioni cui soddisfa il nuovo simbolo* (17). — *Il simbolo* (17) *soddisfa alla relazione*:

$$(20)\quad \frac{\partial}{\partial x_j}[[j_1 \dots j_\rho]] - [[j_1 \dots j_\rho j]] + ((j_1 \dots j_\rho j)) + ((j, j_1 \dots j_\rho)) = 0.$$

Infatti ci è già nota la relazione (v. la formola (2) della Nota II)

$$\frac{\partial}{\partial x_j}((j_1 \dots j_\nu, j_{\nu+1} \dots j_\rho)) - ((j\, j_1 \dots j_\nu, j_{\nu+1} \dots j_\rho)) - \\ - ((j_1 \dots j_\nu, j_{\nu+1} \dots j_\rho j)) = 0.$$

Mediante questa formola si vede che ognuno dei $2^\rho - 2$ termini di cui risulta $\frac{\partial}{\partial x_j}[[j_1 \dots j_\rho]]$ si distrugge con due di quelli di $[[j_1 \dots j_\rho j]]$ i quali sono in numero di $2^{\rho+1} - 2$, e restano solo

$$(2^{\rho+1} - 2) - 2(2^\rho - 2) = 2$$

termini, i quali sono quei soli due simboli a parentesi doppia rotonda contenuti in $[[j_1 \dots j_\rho j]]$ nei quali l'indice j forma gruppo a sè, e propriamente forma o il primo gruppo o il secondo gruppo degli indici. Tali due termini si distruggono coi due ultimi della formola (20), la quale resta così dimostrata.

Un'altra proprietà importante, estensione di quella data dalla formola (20), e di cui anche dovremo servirci in seguito è la seguente:

Poniamo per brevità:

$$V_{j_1 \cdots j_\rho} \equiv [[j_1 \dots j_\rho]]_Z \quad , \quad V_j = 0$$

dove le Z sieno i coefficienti di una forma qualunque $Z^{(r)}$, e coi coefficienti V formiamo i simboli secondarii e principali.

Dico che *si ha in generale*:

$$(20')\quad ((j_1 \dots j_m, i_1 \dots i_\nu))_V = -((j_1 \dots j_m, i_1 \dots i_\nu))_Z - (i_1 \dots i_\nu, j_1 \dots j_m))_Z$$

Questa formola si riduce alla (20) per $\nu = 1$; basterà far vedere che verificandosi per ν si verifica per $\nu + 1$. Ora si ha (vedi Nota II):

$$((j_1 \dots j_m, i_1 \dots i_\nu\, i))_V = \frac{\partial}{\partial x_i}((j_1 \dots j_m, i_1 \dots i_\nu))_V - ((j_1 \dots j_m\, i, i_1 \dots i_\nu))_V$$

onde, sostituendo a ciascuno dei termini del secondo membro il suo valore dato dalla (20') che si suppone sussistente quando gli indici del secondo

gruppo del simbolo (( )) sono in numero di ν, e riapplicando poi due volte la stessa precedente identità ma per le Z anzichè per le V, si giunge alla (20′) ma per l'indice $\nu+1$ e non ν. Resta così dimostrata la (20′).

Da questa si ricavano poi le altre:

$$(20'') \qquad ((j_1 \dots j_m, i_1 \dots i_\nu))_V = ((i_1 \dots i_\nu, j_1 \dots j_m))_V$$

e quindi per $\nu = 1$ e passando ai simboli principali di prima e di seconda specie:

$$(20''') \qquad \begin{cases} (j_1 \dots j_m\, i)_V = -2\,(j_1 \dots j_m\, i)_Z & \text{per } m \text{ pari} \\ \qquad\qquad = 0 & \text{per } m \text{ dispari} \\ \{j_1 \dots j_m\, i\}_V = -2\,\{j_1 \dots j_m\, i\}_Z & \text{per } m \text{ dispari} \\ \qquad\qquad = 0 & \text{per } m \text{ pari.} \end{cases}$$

Ciò posto, si può stabilire una formola semplice per il differenziale di (18). Si ha:

$$d\sum_{\rho=2}^{r}\sum_j [[j_1 \dots j_\rho]]\,\delta^{(r)}_{j_1\dots j_\rho} = \sum_{\rho=2}^{r}\sum_j \frac{\partial [[j_1 \dots j_\rho]]}{\partial x_j}\,dx_j\,\delta^{(r)}_{j_1\dots j_\rho} +$$

$$+\sum_{\rho=2}^{r}\sum_j [[j_1 \dots j_\rho]]\,d\,\delta^{(r)}_{j_1\dots j_\rho}$$

e adoperando la (20) e indi la formola (16) della Nota I, che dà il differenziale di δ, e osservando che, al solito, $\sum_j \frac{1}{\varrho} S_{j\rho} = \sum_j$, si ha:

$$\sum_{\rho=2}^{r}\sum_j [[j_1 \dots j_\rho\, j]]\,dx_j\,\delta^{(r)}_{j_1\dots j_\rho} -$$

$$-\sum_{\rho=2}^{r}\sum_j [((j_1 \dots j_\rho, j)) + ((j, j_1 \dots j_\rho))]\,dx_j\,\delta^{(r)}_{j_1\dots j_\rho} +$$

$$+\sum_{\rho=2}^{r}\sum_j [[j_1 \dots j_\rho]]\left\{\delta^{(r+1)}_{j_1\dots j_\rho} - dx_{j_\rho}\,\delta^{(r)}_{j_1\dots j_{\rho-1}}\right\}$$

e se nell'ultimo termine mutiamo ϱ in $\varrho+1$, indi poniamo j in luogo di $j_{\rho+1}$, riduciamo e raccogliamo in modo conveniente, abbiamo infine:

$$(21) \qquad d\sum_{\rho=2}^{r}\sum_j [[j_1 \dots j_\rho]]\,\delta^{(r)}_{j_1\dots j_\rho} = \sum_{\rho=2}^{r+1}\sum_j [[j_1 \dots j_\rho]]\,\delta^{(r+1)}_{j_1\dots j_\rho} -$$

$$-\sum_{\rho=1}^{r}\sum_j \{((j_1 \dots j_\rho, j)) + ((j, j_1 \dots j_\rho))\}\,dx_j\,\delta^{(r)}_{j_1\dots j_\rho}$$

formola di cui dovremo servirci in seguito.

4. *Trasformazioni infinitesime che lasciano invariata la equazione* $X^{(r)} = 0$, *ovvero la forma* $X^{(r)}$.

Diremo al solito che la equazione $X^{(r)} = 0$ *ammette* la trasformazione infinitesima Ξ, ovvero che questa *lascia invariata* la $X^{(r)} = 0$, quando si ha:

$$\Xi X^{(r)} = \mu X^{(r)}. \tag{22}$$

Se $\mu = 0$ si dirà che la Ξ lascia invariata la *forma* $X^{(r)}$ (1).

Mediante le formole (10) (14) (15) (18), la (22) diventa:

$$L^{(r)} = \mu X^{(r)} - d^r A + \sum_{\rho=2}^{r} \sum_{j} [[j_1 \dots j_\rho]]_c \, \delta^{(r)}_{j_1 \dots j_\rho} + 2\varepsilon C^{(r)} \tag{23}$$

dove $\varepsilon = 0$ *se* r *è dispari*, ed è eguale ad 1 se invece r *è pari*.

Paragonando i coefficienti delle medesime δ, si hanno le equazioni:

$$(24)\quad \begin{cases} \sum_i (j_1 \dots j_r\, i)\, \xi_i = \mu X_{j_1 \dots j_r} - \dfrac{\partial^r A}{\partial x_{j_1} \dots \partial x_{j_r}} + [[j_1 \dots j_r]]_c + 2 C_{j_1 \dots j_r} \\ \sum_i \{ j_1 \dots j_{r-1}\, i \}\, \xi_i = \mu X_{j_1 \dots j_{r-1}} - \dfrac{\partial^{r-1} A}{\partial x_{j_1} \dots \partial x_{j_{r-1}}} + [[j_1 \dots j_{r-1}]]_c + 2 C_{j_1 \dots j_{r-1}} \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \sum_i (j_1 j_2\, i)\, \xi_i = \mu X_{j_1 j_2} - \dfrac{\partial^2 A}{\partial x_{j_1} \partial x_{j_2}} + [[j_1 j_2]]_c + 2 C_{j_1 j_2} \\ \sum_i \{ j_1\, i \}\, \xi_i = \mu X_{j_1} - \dfrac{\partial A}{\partial x_{j_1}} + 2 C_{j_1} \end{cases}$$

per r *pari*, e

$$(25)\quad \begin{cases} \sum_i (j_1 \dots j_r\, i)\, \xi_i = \mu X_{j_1 \dots j_r} - \dfrac{\partial^r A}{\partial x_{j_1} \dots \partial x_{j_r}} + [[j_1 \dots j_r]]_c \\ \sum_i \{ j_1 \dots j_{r-1}\, i \}\, \xi_i = \mu X_{j_1 \dots j_{r-1}} - \dfrac{\partial^{r-1} A}{\partial x_{j_1} \dots \partial x_{j_{r-1}}} + [[j_1 \dots j_{r-1}]]_c \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \sum_i \{ j_1 j_2\, i \}\, \xi_i = \mu X_{j_1 j_2} - \dfrac{\partial^2 A}{\partial x_{j_1} \partial x_{j_2}} + [[j_1 j_2]]_c \\ \sum_i (j_1\, i)\, \xi_i = \mu X_{j_1} - \dfrac{\partial A}{\partial x_{j_1}} \end{cases}$$

(1) Nella Nota: *Trasf. infinit.* ecc. pubblicata nel 1902 in questi Rendiconti, non ho fatta la distinzione dei due casi nello stabilire queste definizioni per $r = 2$.

per r dispari. La legge con cui, in ambo i casi, si succedono i primi membri delle varie equazioni è evidente: si alternano i *simboli principali* di prima e di seconda specie, a cominciare da quelli di prima specie. Inoltre queste equazioni devono sussistere per *qualunque* sistema di indici $j_1 j_2 j_3 \ldots\ldots$

A queste equazioni bisogna poi aggregare le altre:

$$\sum_i X_i \xi_i = \Delta \tag{26}$$

$$\sum_i ((i, j_1 \ldots j_\rho)) \xi_i = C_{j_1 \cdots j_\rho} \qquad (\rho = 1, 2, \ldots r-1) \tag{27}$$

alle quali ultime se ne possono sostituire delle altre.

Basta perciò ricordare che (v. formole (5) (6) della Nota II)

$$\begin{cases} \{j_1 \ldots j_\rho\, i\} - 2((i, j_1 \ldots j_\rho)) = (j_1 \ldots j_\rho\, i) & \text{se } \rho \text{ è dispari} \\ (j_1 \ldots j_\rho\, i) - 2((i, j_1 \ldots j_\rho)) = \{j_1 \ldots j_\rho\, i\} & \text{se } \rho \text{ è pari} \end{cases} \tag{28}$$

e perciò sottraendo da ciascuna delle (24), a cominciare dalla seconda, la corrispondente (27) moltiplicata per 2, si ha il sistema:

$$\begin{cases} \sum_i (j_1 \ldots j_{r-1}\, i) \xi_i = \mu X_{j_1 \cdots j_{r-1}} - \dfrac{\partial^{r-1} \Delta}{\partial x_{j_1} \cdots \partial x_{j_{r-1}}} + [[j_1 \ldots j_{r-1}]]_c \\ \sum_i \{j_1 \ldots j_{r-2}\, i\} \xi_i = \mu X_{j_1 \cdots j_{r-2}} - \dfrac{\partial^{r-2} \Delta}{\partial x_{j_1} \cdots \partial x_{j_{r-2}}} + [[j_1 \ldots j_{r-2}]]_c \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \sum_i (j_1\, i) \xi_i = \mu X_{j_1} - \dfrac{\partial \Delta}{\partial x_{j_1}} \end{cases} \tag{29}$$

che insieme a (26) e (24) costituiscono *il sistema completo delle equazioni lineari cui devono soddisfare le ξ per il caso di r pari.*

Adoperando poi le medesime (28) in cui si sia trasportato il termine negativo al secondo membro, e sommando alle (25), a cominciare dalla seconda, le (27) moltiplicate per 2, si ha l'altro sistema:

$$\begin{cases} \sum_i (j_1 \ldots j_{r-1}\, i) \xi_i = \mu X_{j_1 \cdots j_{r-1}} - \dfrac{\partial^{r-1} \Delta}{\partial x_{j_1} \cdots \partial x_{j_{r-1}}} + [[j_1 \ldots j_{r-1}]]_c + 2 C_{j_1 \cdots j_{r-1}} \\ \sum_i \{j_1 \ldots j_{r-2}\, i\} \xi_i = \mu X_{j_1 \cdots j_{r-2}} - \dfrac{\partial^{r-2} \Delta}{\partial x_{j_1} \cdots \partial x_{j_{r-2}}} + [[j_1 \ldots j_{r-2}]]_c + 2 C_{j_1 \cdots j_{r-2}} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \sum_i \{j_1\, i\} \xi_i = \mu X_{j_1} - \dfrac{\partial \Delta}{\partial x_{j_1}} + 2 C_{j_1} \end{cases} \tag{30}$$

che con (26) e (25) costituisce *il sistema completo di equazioni pel caso di r dispari.*

Considerando come incognite in ciascuno di questi due sistemi le ξ e μ, la matrice dei coefficienti è la:

$$(31)\quad \left\| \begin{array}{cccccc} 0 & X_1 & . & . & . & X_n \\ X_{j_1\cdots j_\rho}(j_1 \dots j_\rho\, 1) & . & . & . & . & (j_1 \dots j_\rho\, n) \\ X_{j_1\cdots j_\rho}\{j_1 \dots j_\rho\, 1\{ & . & . & . & . & \}j_1 \dots j_\rho\, n\} \\ . & . & . & . & . & . \\ X_{j_1\cdots j_r}(j_1 \dots j_r\, 1) & . & . & . & . & (j_1 \dots j_r\, n) \end{array} \right\| \begin{array}{l} \} \rho = 1, 2, \dots r-1 \\ \} j_1 \dots j_\rho = 1, 2, \dots n \end{array}$$

la quale è precisamente una di quelle aventi caratteristica invariante, come ha recentemente dimostrato il dott. Sinigallia [1], estendendo i metodi che io aveva già adoperato per il second'ordine, e valendosi delle formole di trasformazione dei simboli da me trovate nella Nota II.

Immaginiamo ora moltiplicate le singole linee della matrice (31) per ζ_0, $\zeta_{j_1\cdots j_\rho}$, $\zeta^{(1)}_{j_1\cdots j_\rho}$, $\zeta_{j_1\cdots j_r}$ (intendendo che le ζ non mutino scambiando fra loro gli indici) sommiamo per colonne, formiamo le $n+1$ equazioni lineari:

$$(32)\qquad \sum_{\rho=1}^{r} \sum_{j_1\cdots j_\rho} X_{j_1\cdots j_\rho}\, \zeta_{j_1\cdots j_\rho} + \sum_{\rho=1}^{r-1} \sum_{j_1\cdots j_\rho} X_{j_1\cdots j_\rho}\, \zeta^{(1)}_{j_1\cdots j_\rho} = 0$$

$$(33)\qquad X_i\, \zeta_0 + \sum_{\rho=1}^{r} \sum_{j_1\cdots j_\rho} (j_1 \dots j^\rho\, i)\, \zeta_{j_1\cdots j^\rho} + \sum_{\rho=1}^{r-1} \sum_{j_1\cdots j_\rho} \{j_1 \dots j^\rho\, i\{\, \zeta^{(1)}_{j_1\cdots j_\rho} = 0$$

$$(i = 1, 2, \dots n)$$

e sia $\zeta_0\, \zeta_{j_1\cdots j_\rho} \dots$ una soluzione di questo sistema.

Moltiplicando le equazioni (26), (24), (29), ovvero (26), (25), (30), ordinatamente e in modo facile a comprendersi, per queste ζ, sommando e tenendo conto delle (32) (33), restano eliminate le incognite ξ e μ, e si hanno delle condizioni cui devono soddisfare l'invariante A e i coefficienti dei covarianti C perchè esista una trasformazione infinitesima che lasci invariata la equazione data. Si ha, comprendendo in una formola unica i due casi di r

[1] Rend. Ist. Lomb. (2), t. 36, 1903, pag. 650.

pari e r dispari:

$$(34)\qquad 0 = \zeta_0 \mathcal{A} - \sum_{\rho=1}^{r-1} \sum_{j_1 \cdots j_\rho} \left(\zeta_{j_1 \cdots j_\rho} + \zeta^{(1)}_{j_1 \cdots j_\rho} \right) \frac{\partial^\rho \mathcal{A}}{\partial x_{j_1} \cdots \partial x_{j_\rho}} -$$

$$- \sum_{j_1 \cdots j_r} \zeta_{j_1 \cdots j_r} \frac{\partial^r \mathcal{A}}{\partial x_{j_1} \cdots \partial x_{j_r}} + \sum_{\rho=2}^{r-1} \sum_{j_1 \cdots j_\rho} \left(\zeta_{j_1 \cdots j_\rho} + \zeta^{(1)}_{j_1 \cdots j_\rho} \right) [[j_1 \cdots j_\rho]]_C +$$

$$+ \sum_{j_1 \cdots j_r} \zeta_{j_1 \cdots j_r} [[j_1 \cdots j_r]]_C +$$

$$+ \begin{cases} 2 \sum_{\rho=1}^{\frac{r}{2}} \left(\sum_{j_1 \cdots j_{2\rho}} \zeta_{j_1 \cdots j_{2\rho}} C_{j_1 \cdots j_{2\rho}} + \sum_{j_1 \cdots j_{2\rho-1}} \zeta^{(1)}_{j_1 \cdots j_{2\rho-1}} C_{j_1 \cdots j_{2\rho-1}} \right) & \text{per } r \text{ pari} \\ 2 \sum_{\rho=1}^{\frac{r-1}{2}} & \text{per } r \text{ dispari} \end{cases}$$

Variando le ζ in tutti i possibili modi, soddisfacenti però sempre alle (32) (33) si ha un sistema di equazioni a derivate parziali cui devono soddisfare $\mathcal{A}$ e le C. D'altra parte se le (34) sono sempre soddisfatte per tutti i sistemi ζ che soddisfanno alle (32) (33), i coefficienti di (34) saranno le medesime combinazioni lineari di quelli di egual posto in (32) (33), e quindi ampliando la matrice (31) con un' ultima colonna formata coi termini indipendenti da ξ e μ nel sistema delle equazioni (26) (24) (29) (termini che sono precisamente i coefficienti di (34)), gli elementi di tale ultima colonna sono le medesime combinazioni lineari di quelli delle altre colonne, donde risulta che la matrice (31) *così ampliata* ha la stessa caratteristica della (31), il che, come è noto, basta per concludere che le equazioni (26) (24) (29) ammettono almeno una soluzione comune. Dunque:

Condizione necessaria e sufficiente perchè una trasformazione infinitesima Ξ *lasci invariata la equazione* $X^{(r)} = 0$ *è che l'invariante* $\mathcal{A}$ *e i coefficienti dei covarianti simultanei* C *di* $X^{(r)}$ *e* Ξ *soddisfacciano al sistema* (34) *di equazioni a derivate parziali.*

Se invece della *equazione* $X^{(r)} = 0$ si vuol considerare la *forma* $X^{(r)}$, bisogna porre $\mu = 0$, quindi la matrice (31) risulta priva della prima colonna, la equazione (32) scomparisce, e *le* (34) *devono verificarsi per tutti i sistemi* ζ *soddisfacenti alle sole equazioni* (33).

Nella prossima Nota studieremo i casi notevoli in cui per la Ξ debbono essere zero l'invariante $\mathcal{A}$ o i covarianti C.

Fisica-matematica. — *Sulla legge elementare di Weber relativa alle azioni elettrodinamiche di due cariche elettriche in movimento.* Nota II[1] di Tommaso Boggio, presentata dal Corrispondente G. Ricci.

4. Supponiamo che la distanza, che ora indicheremo con d, delle due cariche m, m_1, rimanga costante durante il movimento delle cariche stesse, e troviamo in questo caso l'espressione della forza elettrica esercitata da m sopra m_1.

Conviene, per questo, partire dalle (12) invece che dalle (14); osservando che dalle (13″) risulta:

$$rr'' - 2r'^2 = (r'^2 + rr'') - 3r'^2 = v^2 - da\cos(d\,,a) - 3v^2\cos^2(d\,,v)\,,$$

si ha dalle (12):

$$(15)\quad \begin{cases} X = \dfrac{mm_1}{d^2}\dfrac{x-\varphi}{d} + \\ \quad + \dfrac{1}{2}\dfrac{mm_1}{d^2}A^2\left[v^2 - da\cos(d,a) - 3v^2\cos^2(d,v)\right]\dfrac{x-\varphi}{d} - \dfrac{1}{2}\dfrac{mm_1}{d}A^2\varphi'' \\ Y = \dfrac{mm_1}{d^2}\dfrac{y-\psi}{d} + \\ \quad + \dfrac{1}{2}\dfrac{mm_1}{d^2}A^2\left[v^2 - da\cos(d,a) - 3v^2\cos^2(d,v)\right]\dfrac{y-\psi}{d} - \dfrac{1}{2}\dfrac{mm_1}{d}A^2\psi'' \\ Z = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

la direzione positiva di d essendo quella che va da m ad m_1.

In queste formole figurano solo la velocità v e l'accelerazione a (colle sue componenti φ'', ψ'', χ'') di m; esse si otterrebbero pure dalle formole generali (14) tenendo conto delle note relazioni che sussistono fra le velocità ed accelerazioni di due punti mobili, la cui distanza è costante.

Trasformiamo le (15). Consideriamo perciò una terna di assi mobili ξ, η, ζ rigidamente collegata colle due cariche m, m_1; supponiamo che l'origine Ω di questa terna sia il punto medio del segmento mm_1, e che la direzione positiva dell'asse ξ sia quella che va da m ad m_1, in modo che per le coordinate delle due cariche si abbia:

$$m\left(-\frac{1}{2}d\,,0\,,0\right)\ ,\ m_1\left(\frac{1}{2}d\,,0\,,0\right).$$

[1] V. pag. 14.

Allora se v_ξ , v_η , v_ζ ; a_ξ , a_η , a_ζ sono rispettivamente le componenti della velocità v ed accelerazione a di m rispetto agli assi ξ , η , ζ, si ha:

$$v \cos(d , v) = v_\xi \quad , \quad a \cos(d , a) = a_\xi ,$$

quindi indicando con Ξ , H , Z le componenti, secondo gli assi ξ , η , ζ, della forza elettrica esercitata da m sopra m_1, si ha, dalle (15):

$$(16) \qquad \begin{cases} \Xi = \dfrac{mm_1}{d^2} + \dfrac{1}{2}\dfrac{mm_1}{d^2} A^2 (v^2 - 3v^2_\xi - 2d a_\xi) \\ H = -\dfrac{1}{2}\dfrac{mm_1}{d} A^2 a_\eta \\ Z = -\dfrac{1}{2}\dfrac{mm_1}{d} A^2 a_\zeta . \end{cases}$$

Se ora si indicano, secondo il solito, con u , v , w le componenti, secondo gli assi ξ , η , ζ della velocità dell'origine Ω, e con p , q , r le componenti, secondo gli stessi assi, della velocità angolare, si ha, come è ben noto, per le componenti V_ξ , V_η , V_ζ della velocità di un punto generico (ξ , η , ζ) rigidamente collegato coi detti assi:

$$(17) \qquad \begin{cases} V_\xi = u + q\zeta - r\eta \\ V_\eta = v + r\xi - p\zeta \\ V_\zeta = w + p\eta - q\xi , \end{cases}$$

e per le componenti A_ξ , A_η , A_ζ dell'accelerazione:

$$(17') \qquad \begin{cases} A_\xi = \dfrac{dV_\xi}{dt} + qV_\zeta - rV_\eta \\ A_\eta = \dfrac{dV_\eta}{dt} + rV_\xi - pV_\zeta \\ A_\zeta = \dfrac{dV_\zeta}{dt} + pV_\eta - qV_\xi ; \end{cases}$$

applicando, in particolare, queste formole al punto $m\left(-\frac{1}{2}d , 0 , 0\right)$, e ponendo, ove ci farà comodo, $\delta = \frac{1}{2}d$, si ha:

$$\begin{aligned} v_\xi &= u , \quad v_\eta = v - r\delta , \quad v_\zeta = w + q\delta , \\ a_\xi &= u' + qw - rv + (q^2 + r^2)\,\delta \\ a_\eta &= v' - r'\delta + ru - pw - pq\delta \\ a_\zeta &= w' + q'\delta + pv - qu - pr\delta ; \end{aligned}$$

sostituendo nelle (16) risulta:

$$(18)\quad \begin{cases} \Xi = \dfrac{mm_1}{d^2} + \dfrac{1}{2}\dfrac{mm_1}{d^2} A^2[v^2 + w^2 - 2u^2 - (qw - rv)d - 3(q^2 + r^2)\delta^2 - 2u'd] \\ H = -\dfrac{1}{2}\dfrac{mm_1}{d} A^2[ru - pw - pq\delta + v' - r'\delta] \\ Z = -\dfrac{1}{2}\dfrac{mm_1}{d} A^2[pv - qu - pr\delta + w' + q'\delta]. \end{cases}$$

Queste formole esprimono l'azione di m sopra m_1; quelle invece che dànno l'azione di m_1 sopra m, sono, come è facile verificare:

$$(18_1)\quad \begin{cases} \Xi_1 = -\dfrac{mm_1}{d^2} - \dfrac{1}{2}\dfrac{mm_1}{d^2} A^2[v^2 + w^2 - 2u^2 + (qw - rv)d - 3(q^2 + r^2)\delta^2 + 2u'd] \\ H_1 = -\dfrac{1}{2}\dfrac{mm_1}{d} A^2[ru - pw + pq\delta + v' + r'\delta] \\ Z_1 = -\dfrac{1}{2}\dfrac{mm_1}{d} A^2[pv - qu + pr\delta + w' - q'\delta]. \end{cases}$$

Così abbiamo le componenti della forza elettrica esercitata da m sopra m_1, o da m_1 sopra m, espresse in funzione delle caratteristiche u, v, w, p, q, r (e loro derivate) del moto della coppia rigida mm_1.

5. Applichiamo le (18), (18_1) in qualche caso particolare.

Supponiamo dapprima che il moto della coppia (rigida) mm_1 sia soltanto traslatorio; allora dalle (18) si deduce:

$$\begin{cases} \Xi = \dfrac{mm_1}{d^2} + \dfrac{1}{2}\dfrac{mm_1}{d^2} A^2 (v^2 + w^2 - 2u^2 - 2u'd) \\ H = -\dfrac{1}{2}\dfrac{mm_1}{d} A^2 v' \\ Z = -\dfrac{1}{2}\dfrac{mm_1}{d} A^2 w' \end{cases}$$

e, se la traslazione è uniforme:

$$\begin{cases} \Xi = \dfrac{mm_1}{d^2} + \dfrac{1}{2}\dfrac{mm_1}{d^2} A^2 (v^2 + w^2 - 2u^2) \\ H = 0 \ , \ Z = 0 ; \end{cases}$$

in quest'ultimo caso la forza esercitata da m su m_1 ha la direzione mm_1; ed inoltre, come risulta dalle (18_1), è eguale e contraria a quella esercitata da m_1 sopra m, cioè sussiste il principio della reazione opposta all'azione.

Supponiamo ora invece che il moto della coppia mm_1 sia soltanto rotatorio; allora si ha, dalle (18):

$$\begin{cases} \Xi = \dfrac{mm_1}{d^2} - \dfrac{3}{8}\, mm_1 \mathrm{A}^2 (q^2 + r^2) \\ H = \dfrac{1}{4}\, mm_1 \mathrm{A}^2 (pq + r') \\ Z = \dfrac{1}{4}\, mm_1 \mathrm{A}^2 (pr - q') ; \end{cases}$$

si vede pertanto che, oltre al termine $\dfrac{mm_1}{d^2}$ esprimente la legge di Coulomb, vi ha un termine complementare, *che non dipende però dalla distanza d delle due cariche*; di più, come risulta dalle (18_1), la reazione è opposta all'azione.

Se poi la rotazione avviene attorno all'asse $\Omega\zeta$ ed è uniforme, si ha:

$$(18') \qquad \begin{cases} \Xi = \dfrac{mm_1}{d^2} - \dfrac{3}{8}\, mm_1 \mathrm{A}^2 \omega^2 \\ H = 0 \\ Z = 0 , \end{cases}$$

ω indicando la velocità angolare. Si riconosce perciò che in questo caso la forza elettrica ha la direzione mm_1; inoltre il termine complementare $-\dfrac{3}{8}\, mm_1 \mathrm{A}^2 \omega^2$ è indipendente da d ed è proporzionale al quadrato della velocità angolare ω.

Questa velocità però non può essere grande ad arbitrio, perchè, secondo quanto si disse a § 1, la velocità di m deve sempre rimanere inferiore alla velocità $\dfrac{1}{\mathrm{A}}$ della luce, cioè dev'essere soddisfatta la diseguaglianza:

$$\frac{1}{2}\, d\omega < \frac{1}{\mathrm{A}} ,$$

ossia:

$$\omega < \frac{2}{d\mathrm{A}} .$$

A questo proposito è forse interessante mostrare che, per una conveniente velocità angolare ω, inferiore al limite ora trovato, la componente Ξ data dalla (18') si annulla; basta infatti assumere:

$$\omega = \sqrt{\frac{2}{3}}\, \frac{2}{d\mathrm{A}} ,$$

(valore evidentemente minore di $\dfrac{2}{d\mathrm{A}}$) e allora si ha senz'altro $\Xi = 0$.

Per tale velocità angolare non si esercita dunque alcuna azione fra le due cariche, e per una velocità angolare un po' maggiore la forza elettrica da ripulsiva diventa attrattiva, e viceversa.

Si conclude pertanto che il moto rotatorio delle due cariche esercita un'influenza, in generale assai sensibile e diminutiva, sulla forza elettrica esercitata fra le due masse.

6. È facile estendere le (18') al caso in cui la rotazione uniforme avviene attorno ad un punto qualunque del segmento mm_1, anzichè attorno al punto medio.

Sia perciò Ω_0 un punto qualunque di mm_1, e diciamo α_0 la sua distanza da m; assumiamo poi una terna di assi ξ_0, η_0, ζ_0 paralleli rispettivamente a ξ, η, ζ e di origine Ω_0; le coordinate di m rispetto a questa nuova terna saranno $(-\alpha_0, 0, 0)$; allora se ω è la velocità angolare costante di rotazione attorno all'asse $\Omega_0\zeta_0$, da formole analoghe alle (17), (17') si ha, per le componenti della velocità ed accelerazione di m rispetto agli assi ξ_0, η_0, ζ_0:

$$\begin{aligned} v_{\xi_0} &= 0\,, & v_{\eta_0} &= -\omega\alpha_0\,, & v_{\zeta_0} &= 0 \\ a_{\xi_0} &= \omega^2\alpha_0\,, & a_{\eta_0} &= 0\,, & a_{\zeta_0} &= 0\,. \end{aligned}$$

Sostituendo nelle (16) si ha:

$$\begin{cases} \Xi = \dfrac{mm_1}{d^2} + \dfrac{1}{2}\dfrac{mm_1}{d^2}\,\mathrm{A}^2\,(\omega^2\alpha^2{}_0 - 2d\,\omega^2\,\alpha_0) \\ H = 0\,,\quad Z = 0\,; \end{cases}$$

ponendo:

$$\lambda = \frac{\alpha_0}{d}\,,$$

si può ancora scrivere:

$$(19)\qquad \begin{cases} \Xi = \dfrac{mm_1}{d^2} + \dfrac{1}{2}\,mm_1\,\mathrm{A}^2\,\lambda(\lambda - 2)\,\omega^2 \\ H = 0 \\ Z = 0\,; \end{cases}$$

queste sono le formole cercate. Essendo λ una quantità puramente numerica (indipendente quindi da d) risulta che *anche in questo caso più generale il termine complementare è indipendente da d, ed è proporzionale al quadrato ω^2 della velocità angolare.*

Per ottenere l'azione di m_1 sopra m bisogna cambiare nelle (19) α_0 in $d - \alpha_0$, cioè λ in $1 - \lambda$, e poi cambiare i segni nel 2° membro, e si ha così:

$$(19_1)\qquad \begin{cases} \Xi_1 = -\dfrac{mm_1}{d^2} + \dfrac{1}{2}\,mm_1\,\mathrm{A}^2\,(1 - \lambda^2)\,\omega^2 \\ H_1 = 0 \\ Z_1 = 0 \end{cases}$$

Le formole (19), (19_1) servono per determinare le eventuali azioni elettriche fra due corpi celesti (Sole e Terra, per es.), sensibilmente ruotanti attorno al loro comune centro di gravità; in questo caso il punto Ω_0 non sarebbe dunque altro che il centro di gravità di m ed m_1.

Se $\lambda = 0$, cioè se m è in quiete, il termine complementare nelle (19) si annulla, e allora rimane il solo termine dato dalla legge di Coulomb; invece nelle (19_1) il termine complementare assume il valore $\frac{1}{2} m m_1 A^2 \omega^2$. Accade il contrario se $\lambda = 1$, cioè se m_1 è in quiete. Per $\lambda = \frac{1}{2}$ si ritrovano le (18′).

Osservazione. — Le formole generali (18), (18_1) possono servire per calcolare l'azione che si esercita fra due cariche elettriche in quiete alla superficie terrestre, e trascinate nel moto generale della Terra. Basterebbe perciò assumere come assi ξ, η, ζ tre assi fissi nella Terra (ad es. due sull'equatore, e il terzo sull'asse polare) e ritenere il moto di questi assi come costituito di una traslazione sensibilmente uniforme (con velocità di circa 30 km. al secondo), e di una rotazione pure uniforme (un giro in 24 ore) attorno all'asse polare.

Senonchè il mezzo in cui si studia la propagazione delle azioni (a distanza) fra le due cariche è l'aria, che ruota essa pure col globo; bisogna pertanto conoscere l'influenza di tale mezzo sulla propagazione delle azioni elettromagnetiche tra le due cariche. Questa influenza si potrebbe determinare applicando una delle note teorie di Hertz, Lorentz, Larmor, ecc.; oppure si potrebbe fare senz'altro l'ipotesi, a priori possibile, ma forse non attendibile (perchè contraria, in particolare, alla teoria di Hertz), che il moto della materia, come tale (in quanto cioè non è in pari tempo moto convettivo di elettricità) non esercita influenza alcuna. Ammettendo quest'ipotesi le (18), (18_1) permettono, come si disse, di determinare la forza elettrica che si esercita fra le cariche considerate.

Conviene ancora notare che i calcoli stabiliti a § 5 sussistono inalterati anche se le due cariche rotano alla superficie terrestre; perchè è chiaro che la rotazione terrestre non può esercitare che un'influenza secondaria, che può quindi ritenersi trascurabile. In tal caso l'ambiente (aria) in cui avviene il moto è allora in quiete, e pertanto non esercita influenza di sorta. Lo stesso dicasi dell'applicazione fatta nel § 6 alle eventuali azioni elettriche di due corpi celesti: l'ambiente interposto è l'etere, essenzialmente in quiete.

Matematica. — *Ricerche gruppali sulle equazioni della dinamica.* Nota II [1] di Guido Fubini, presentata dal Socio Luigi Bianchi.

3. Riprendo in questa seconda Nota le notazioni usate nella prima e voglio applicare i metodi esposti alla ricerca dei problemi a tre coordinate libere che ammettono un gruppo G: caso specialmente interessante, perchè comprende il modo del punto libero, del solido con un punto fisso. Per non allungare le presenti pagine, escluderò il caso di Stäckel che G sia a uno o a due parametri, e il caso banale di immediata trattazione diretta del punto pesante e mi restringerò al punto che per le (7) e per i risultati dei miei lavori citati è il punto fondamentale: la ricerca dei gruppi G possibili: conosciuto G, è immediata la ricerca dei corrispondenti problemi.

I. Cominciamo ora dal caso che Γ si riduca all'identità; poichè noi non trattiamo i casi semplicissimi che G sia a uno o a due parametri e poichè G in tal caso non può avere più di tre parametri, avrà G proprio tre parametri, e sarà generato dalle

$$X_i = x_1^{i-1} \frac{\partial}{\partial x_1} + Y_i \quad (i = 1, 2, 3); \tag{9}$$

dove

$$Y_i = \xi_2^{(i)}(x_2, x_3) \frac{\partial}{\partial x_2} + \xi_3^{(i)}(x_2, x_3) \frac{\partial}{\partial x_3}.$$

Le Y_i generano evidentemente un gruppo, che dico a tre parametri. Se infatti $\sum_i \alpha_i Y_i = 0$ ($\alpha_i = \text{cost}$) sarebbe $Z = \sum \alpha_i x_1^{i-1} \frac{\partial}{\partial x_1}$ in G; con una trasformazione proiettiva in x_1 si potrà fare $\alpha_3 = 0$ e perciò anche $(X_1 Z)$, $(X_2 Z)$, $(X_3 Z)$ ossia $\alpha_2 \frac{\partial}{\partial x_1}$, $\alpha_1 \frac{\partial}{\partial x_1}$, $(2\alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_1^2) \frac{\partial}{\partial x_1}$ sarebbero come la $Z = (\alpha_1 + \alpha_2 x_1) \frac{\partial}{\partial x_1}$ in G; e poichè G non può avere due trasformazioni con le stesse traiettorie sarebbe $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$. Le Y_i generano perciò proprio un gruppo a tre parametri su una o due variabili della composizione $(Y_1 Y_2) = Y_1$; $(Y_1 Y_3) = 2 Y_2$; $(Y_2 Y_3) = Y_3$. Nel primo caso questo gruppo sarebbe perciò simile al gruppo $\frac{\partial}{\partial x_2}, x_2 \frac{\partial}{\partial x_2}, x_2^2 \frac{\partial}{\partial x_2}$; e dalle (9) si avrebbero le X_i; le (7), come tosto si riconosce, diventano però incompatibili. Il gruppo delle Y_i è perciò transitivo nelle variabili x_2, x_3; quindi

[1] V. Questi Rendiconti, fasc. 12°, 2° sem. 1903, pag. 502.

uno dei sottogruppi $(Y_1 Y_2)$ $(Y_2 Y_3)$ è transitivo; con una trasformazione di Darboux (proiettiva per x_1) potremo supporre $(Y_1 Y_2)$ transitivo. E poichè $(Y_1 Y_2) = Y_1$ potremo supporre $Y_1 = \frac{\partial}{\partial x_2}$; $Y_2 = x_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + \frac{\partial}{\partial x_3}$. E per le formole di composizione si trova:

$$Y_3 = (x_2^2 + h\, e^{2x_3}) \frac{\partial}{\partial x_2} + (x_2 + k\, e^{x_3}) \frac{\partial}{\partial x_3} \quad (h = \text{cost} \; ; \; k = \text{cost}) .$$

Le (9) ci danno quindi le X_i e le formole (7) diventano:

$$X_1(ds^2) = \varepsilon_1 \, ds^2 \; ; \; X_2(ds^2) = \varepsilon_2 \, ds^2 \; ; \; X_3(ds^2) = -(x_1 + \varepsilon_3) \, ds^2$$
$$(\varepsilon_i = \text{cost}).$$

Le formule di composizione danno quindi (cfr. la mia Nota citata paragrafo 5)

$$\varepsilon_1 = 0 \; ; \; 2\varepsilon_2 = -1 \; ; \; \varepsilon_3 = 0 .$$

E le equazioni precedenti diventano un sistema completo, che permette di determinare senz'altro « ds^2 ».

Sia invece Γ a un parametro e ne sia $X_1 = \frac{\partial}{\partial x_2}$ la trasformazione generatrice; sarà

$$ds^2 = e^{kx_2} (c_{11} \, dx_1^2 + c_{22} \, dx_2^2 + 2c_{23} \, dx_2 \, dx_3 + c_{33} \, dx_3^2)$$

$$\left(k = \text{cost} \; ; \; \frac{\partial c_{rs}}{\partial x_2} = 0 \right)$$

il suo elemento lineare. Per trovare i casi in cui G abbia almeno tre parametri, dovremo vedere anzitutto quando oltre a X_1 esistono in G due trasformazioni infinitesime

$$X_i = x_1^{i-2} \frac{\partial}{\partial x_1} + \xi_2^{(i)}(x_2 , x_3) \frac{\partial}{\partial x_2} + \xi_3^{(i)}(x_2 , x_3) \frac{\partial}{\partial x_3} \quad (i = 2 , 3) .$$

Intanto la X_2 generando un gruppo con X_1 potremo chiaramente, mutando il parametro x_3 supporre

$$X_2 = \frac{\partial}{\partial x_1} + (a x_2 + b x_3) \frac{\partial}{\partial x_2} + c \frac{\partial}{\partial x_3}$$

dove a , b , c sono costanti; anzi per i teoremi sulla somiglianza dei gruppi potremo supporre che se $c = 0$ sia anche $a b = 0$ e se $c \neq 0$ sia $b = 0$; in una parola potremo supporre $c b = a b = 0$.

Cerchiamo di costruire una trasformazione

$$X_3 = x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + \xi_2(x_2, x_3) \frac{\partial}{\partial x_2} + \xi_3(x_2, x_3) \frac{\partial}{\partial x_3}$$

che con le precedenti generi in gruppo. Troveremo facilmente ricordando le formule che legano le trasformazioni infinitesime di un gruppo e i teoremi sulla similitudine di due gruppi, che tutti i casi possibili si riducono ai seguenti:

$$\text{(II)} \quad X_1 = \frac{\partial}{\partial x_2}; X_2 = \frac{\partial}{\partial x_1}; X_3 = x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + (a x_2 + b x_3) \frac{\partial}{\partial x_2} + c \frac{\partial}{\partial x_3}$$

$$(b\,a = b\,c = 0)$$

$$\text{(III)} \quad X_1 = \frac{\partial}{\partial x_2}; X_2 = \frac{\partial}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial x_3}; X_3 = x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + (a x_2 + b x_3) \frac{\partial}{\partial x_2} + x_3 \frac{\partial}{\partial x_3}$$

$$\text{(IV)} \quad X_1 = \frac{\partial}{\partial x_2}; X_2 = \frac{\partial}{\partial x_1} + x_3 \frac{\partial}{\partial x_2}; X_3 = x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + (a x_2 + \eta) \frac{\partial}{\partial x_2} + [(a-1) x_3 + b] \frac{\partial}{\partial x_3}$$

dove a, b, c sono costanti, η è funzione di x_3.

Per cercare ora se possono esistere gruppi G a 4 parametri, basta cercare quando uno dei gruppi precedenti può essere contenuto in un gruppo più ampio in cui esista un'altra trasformazione generatrice del tipo:

$$X_4 = x_1^2 \frac{\partial}{\partial x_1} + \xi_2(x_2, x_3) \frac{\partial}{\partial x_2} + \xi_3(x_2, x_3) \frac{\partial}{\partial x_3}$$

in modo però che il gruppo non abbia due trasformazioni con le stesse traiettorie. Si trova possibile il solo caso:

$$X_1 = \frac{\partial}{\partial x_2}; X_2 = \frac{\partial}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial x_3}; X_3 = x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + b x_3 \frac{\partial}{\partial x_2} + x_3 \frac{\partial}{\partial x_3};$$

$$X_4 = x_1^2 \frac{\partial}{\partial x_1} + b x_3^2 \frac{\partial}{\partial x_2} + x_3^2 \frac{\partial}{\partial x_3}.$$

I primi tre casi (II), (III), (IV) corrispondendo, almeno per valori generici delle costanti, a gruppi semplicemente transitivi ci danno effettivamente in generale problemi dinamici della natura voluta; per l'ultimo caso invece le (7) sono incompatibili, come facilmente si riconosce.

Sia ora Γ un gruppo a due parametri e quindi, per un teorema precedente, operi transitivamente sopra ciascuna varietà $x_1 = \text{cost}$.

Caso I°. Γ è a trasformazioni permutabili; allora le sue trasformazioni infinitesime si potranno immaginare essere le:

$$X_1 = \frac{\partial}{\partial x_2}, X_2 = \frac{\partial}{\partial x_3}.$$

Una trasformazione

$$x_1{}^i \frac{\partial}{\partial x_1} + \xi_2(x_2, x_3) \frac{\partial}{\partial x_2} + \xi_3(x_2, x_3) \frac{\partial}{\partial x_3} \quad (i = 0 \text{ oppure } i = 1)$$

che con le precedenti generi un gruppo è certamente del tipo

$$X_3 = x_1{}^i \frac{\partial}{\partial x_1} + (a x_2 + b x_3 + e) \frac{\partial}{\partial x_2} + (c x_2 + d x_3 + f) \frac{\partial}{\partial x_3}$$
$$(a, b, c, \ldots = \text{cost}).$$

Scrivendo $X_3 + e X_1 + f X_2$ al posto di X_3 e trasformando linearmente x_2, x_3 si riconosce che si può porre:

$$\text{(V)} \quad X_1 = \frac{\partial}{\partial x_2}; X_2 = \frac{\partial}{\partial x_3}; X_3 = x_1{}^i \frac{\partial}{\partial x_1} + a x_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + (c x_2 + d x_3) \frac{\partial}{\partial x_3}$$
$$(i = 0 \text{ oppure } i = 1)$$

dove se $a \neq d$ si può fare $c = 0$ ossia si può supporre

$$c(a - d) = 0.$$

Il gruppo (V) essendo semplicemente transitivo, si potranno pure integrare le corrispondenti equazioni di Killing generalizzate. Se noi vogliamo trovare i gruppi G a più di tre parametri, dovremo anzitutto studiare i gruppi del tipo:

$$X_1 = \frac{\partial}{\partial x_2}; X_2 = \frac{\partial}{\partial x_3}; X_3 = \frac{\partial}{\partial x_1} + a x_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + (c x_2 + d x_3) \frac{\partial}{\partial x_3}$$
$$X_4 = x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + (l x_2 + m x_3) \frac{\partial}{\partial x_2} + (p x_2 + q x_3) \frac{\partial}{\partial x_3}$$

dove a, c, d, l, m, p, q sono costanti e $c(a - d) = 0$. Scrivendo le condizioni affinchè le X_1, X_2, X_3, X_4 formino effettivamente un gruppo, e ricordando i teoremi di Lie sulla somiglianza di due gruppi, troviamo i seguenti

soli tipi possibili:

$$X_1 = \frac{\partial}{\partial x_2}\,;\, X_2 = \frac{\partial}{\partial x_3}\,;\, X_3 = \frac{\partial}{\partial x_1}\,;$$

$$X_4 = x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + (l x_2 + m x_3) \frac{\partial}{\partial x_2} + (p x_2 + q x_3) \frac{\partial}{\partial x_3}$$

oppure

$$X_1 = \frac{\partial}{\partial x_2}\,;\, X_2 = \frac{\partial}{\partial x_3}\,;\, X_3 = \frac{\partial}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial}{\partial x_3}\,;$$

$$X_4 = x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + (q-1)\, x_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + (p x_2 + q x_3) \frac{\partial}{\partial x_3}\,.$$

Ricordiamo che per ridurre il gruppo a questa forma abbiamo tutt'al più fatto uso di una sostituzione lineare reale immaginaria tra le x_2, x_3; se noi tanto nell'un caso quanto nell'altro integriamo le equazioni di Killing otteniamo per lo « ds^2 » o una forma degenere (a discriminante nullo) o una forma che non si può mutare in una forma positiva con una trasformazione (anche immaginaria) lineare sulle x_2, x_3. Questi due casi sono perciò impossibili.

Caso II. Γ si riduca a un gruppo a due parametri di trasformazioni non permutabili. Potremo per noti teoremi immaginare Γ generato dalle: $X_2 = \frac{\partial}{\partial x_2}\,;\, X_1 = e^{-x_2} \frac{\partial}{\partial x_3}\,;$ sarà perciò $(X_1 X_2) = X_1$ e perciò (cfr. Nota citata paragrafo 5) sarà X_1 un puro movimento per ds^2; come si verifica subito se un gruppo a tre parametri oltre alle precedenti contiene una trasformazione

$$x_1{}^i \frac{\partial}{\partial x_2} + \xi_2(x_2, x_3) \frac{\partial}{\partial x_2} + \xi_3(x_2, x_3) \frac{\partial}{\partial x_3} \quad (i = 0 \text{ oppure } i = 1)$$

lo potremo immaginare generato dalle:

(VI) $$X_2 = \frac{\partial}{\partial x_2}\,;\, X_1 = e^{-x_2} \frac{\partial}{\partial x_3}\,;\, X_3 = x_1{}^i \frac{\partial}{\partial x_1} +$$

$$+ (a x_3 + b) \frac{\partial}{\partial x_3} \quad (a = \text{cost}\,;\; b = \text{cost}).$$

Un tale gruppo essendo semplicemente transitivo, sono compatibili le equazioni di Killing. Per vedere gli ulteriori casi eventualmente possibili bisogna trovare quei G_4 che contengono oltre a una trasformazione

$$X_3 = \frac{\partial}{\partial x_1} + (a x_3 + b) \frac{\partial}{\partial x_3}$$

anche un'altra trasformazione

$$X_4 = x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + (cx_3 + d) \frac{\partial}{\partial x_3}$$

dove c, d sono nuove costanti; il gruppo G_4 dovendo contenere anche la $(X_3 X_4)$ sarà $a = 0$. Il sottogruppo $X_1 X_3 X_4$ è intransitivo; quindi (Nota citata paragrafo 1) è simile al gruppo di movimenti di una superficie a curvatura costante e siccome esso è integrabile avrà proprio un G_2 per gruppo derivato; perciò $c \neq 0$ e mutando x_3 in $x_3 +$ cost si può fare $d = 0$. Le equazioni di Killing si riconoscono facilmente incompatibili.

Sia ora Γ un gruppo a tre parametri: esso sarà il gruppo di movimenti di una superficie.

Caso I. Γ non sia integrabile; allora (Nota citata paragrafo 5) le sue trasformazioni generatrici X_1, X_2, X_3 saranno puri movimenti per le $x_1 =$ cost che perciò saranno a curvatura costante non nulla. Noi supporremo che questa curvatura sia positiva (se fosse negativa varrebbero considerazioni perfettamente analoghe). Allora (Bianchi: *Sugli spazi a tre dimensioni* ecc., Memorie dei XL), potremo scrivere:

$$ds^2 = c_{11}\, dx_1^2 + c_{22}\,(dx_2^2 + \operatorname{sen}^2 x_2\, dx_3^2); \frac{\partial c_{11}}{\partial x_2} = \frac{\partial c_{11}}{\partial x_3} = \frac{\partial c_{22}}{\partial x_2} = \frac{\partial c_{22}}{\partial x_3} = 0$$

$$\text{(VII)} \qquad X_1 = \frac{\partial}{\partial x_3}; X_2 = \operatorname{sen} x_3 \frac{\partial}{\partial x_2} + \cot x_2 \cos x_3 \frac{\partial}{\partial x_3}; X_3 = (X_1 X_2).$$

Una ulteriore trasformazione simile per il precedente elemento lineare del tipo

$$x_1^i \frac{\partial}{\partial x_1} + \xi_2(x_2, x_3) \frac{\partial}{\partial x_2} + \xi_3(x_2, x_3) \frac{\partial}{\partial x_3} \quad (i = 0 \text{ oppure } i = 1)$$

si vede subito che (a meno di una combinazione lineare delle precedenti) è del tipo $\frac{\partial}{\partial x_1}$ oppure $x_1 \frac{\partial}{\partial x_1}$; otteniamo così i due gruppi

$$\text{(VIII)} \qquad X_1 = \frac{\partial}{\partial x_3}; X_2 = \operatorname{sen} x_3 \frac{\partial}{\partial x_2} + \cot x_2 \cos x_3 \frac{\partial}{\partial x_3};$$

$$X_3 = (X_1 X_2); X_4 = x^i \frac{\partial}{\partial x_1} \quad (i = 0 \text{ oppure } i = 1).$$

Si riconosce però facilmente coi metodi precedenti la impossibilità di un gruppo G_5.

Se le $x_1 = \text{cost}$ fossero a curvatura negativa troveremmo i gruppi:

$$\text{(VII)}' \quad X_1 = \frac{\partial}{\partial x_3}; X_2 = \frac{\partial}{\partial x_2} - x_3 \frac{\partial}{\partial x_3}; X_3 = x_3 \frac{\partial}{\partial x_2} + \frac{1}{2}(e^{-2x_2} - x_3^2) \frac{\partial}{\partial x_3}$$

$$\text{(VIII)}' \quad X_1 = \frac{\partial}{\partial x_3}; X_2 = \frac{\partial}{\partial x_2} - x_3 \frac{\partial}{\partial x_3};$$

$$X_3 = x_3 \frac{\partial}{\partial x_2} + \frac{1}{2}(e^{-2x_2} - x^{32}) \frac{\partial}{\partial x_3}; X_4 = x^i \frac{\partial}{\partial x_1} \quad (i = 0 \text{ oppure } i = 1).$$

Caso II. Γ sia integrabile: esso sarà perciò un gruppo di movimenti di una superficie a curvatura nulla e potremo porre

$$\text{(IX)} \quad X_1 = \frac{\partial}{\partial x_1}; X_2 = \frac{\partial}{\partial x_3}; X_3 = x_3 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_3}.$$

Il suo gruppo derivato (X_1, X_2) sarà perciò al solito un gruppo di movimenti per le $x_1 = \text{cost}$; ma poichè esso è transitivo tutto Γ sarà per le $x_1 = \text{cost}$ un gruppo di movimenti (cfr. Nota precedente) e perciò (Bianchi, loc. cit.) potremo porre:

$$ds^2 = c_{11}\, dx^2 + c_{22}(dx_2^2 + dx_3^2)$$

dove le c_{11}, c_{22} sono funzioni di x_1. Si riconosce tosto che una trasformazione che con le precedenti formi un gruppo, che sia simile per una forma di quest' ultimo tipo, e che sia del tipo

$$x_1{}^i \frac{\partial}{\partial x_1} + \xi_2(x_2, x_3) \frac{\partial}{\partial x_2} + \xi_3(x_2, x_3) \frac{\partial}{\partial x_3}$$

si potrà ridurre a:

$$x_1{}^i \frac{\partial}{\partial x_1} + k\left(x_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + x_3 \frac{\partial}{\partial x_3}\right); \quad (k = \text{cost})$$

noi troviamo così il seguente gruppo

$$\text{(X)} \quad X_1 = \frac{\partial}{\partial x_2}; X_2 = x_3 \frac{\partial}{\partial x_3}; X_3 = x_3 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_3};$$

$$X_4 = x_1{}^i \frac{\partial}{\partial x_1} + k\left(x_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + x_3 \frac{\partial}{\partial x_3}\right) \quad (i = 0 \text{ oppure } i = 1)\ (k = \text{cost}).$$

Se esistesse tanto una trasformazione $\frac{\partial}{\partial x_1} + \cdots$, quanto una trasformazione $x_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + \cdots$, si riconosce facilmente integrando le (7) che il corrispondente problema dinamico sarebbe del tipo $(dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2, x_1)$ ossia si ridurrebbe al caso escluso del moto dei gravi.

Perciò, se un problema dinamico di cui le $x_1 = \text{cost}$ *sono le superficie equipotenziali e* x_1, x_2, x_3 *sono le coordinate libere ammette un gruppo* G *che trasforma in sè i fasci di traiettorie,* G *è di uno dei tipi* (I) . . . . . , (X) *o di uno dei tipi di Staeckel* (se è a uno o a due parametri) *oppure il problema si riduce al caso ovvio del moto dei gravi.*

I problemi corrispondenti si ottengono senz'altro integrando le equazioni, che abbiamo chiamato di Killing generalizzate; noi, al solo scopo di non allungar troppo le presenti pagine, non daremo le formule corrispondenti.

I medesimi metodi risolvono con sufficiente rapidità la nostra questione anche per i problemi dinamici a 4 coordinate libere, come il lettore può facilmente riconoscere.

Matematica. — *Sulle serie di funzioni analitiche.* Nota di Carlo Severini, presentata dal Socio S. Pincherle.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sulla riduzione elettrolitica delle soluzioni acide di anidride molibdica e su alcuni composti del triricloruro di molibdeno* (1). Nota II (2) di A. Chilesotti, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Sale di potassio $K_3 Mo Cl_6$.

Questo sale si preparò da prima concentrando la soluzione di tricloruro di molibdeno a bagno-maria finchè avesse raggiunto la concentrazione di circa 30 % di $Mo Cl_3$; a 35 cmc. di questa soluzione si aggiunsero 100 cm.^{3} di una soluzione al 9 % di KCl e si concentrò ancora a bagno-maria fino ad incipiente cristallizzazione. Lasciando evaporare a freddo sull'acido solforico questo liquido, non si depositavano che cristalli di cloruro potassico, mentre saturando la soluzione con acido cloridrico gassoso e secco si ottiene un abbondante precipitato costituito di piccole squamette rosa.

Dalla soluzione cloridrica di questi cristallini precipitò, per saturazione con acido cloridrico gassoso, una polvere cristallina pure rosa, che filtrata alla pompa e lavata con acido cloridrico concentrato ed alcool fu seccata su calce. L'analisi dimostrò che questo sale conteneva solo molibdeno, cloro e potassio ed in proporzioni tali che per un atomo di molibdeno erano presenti 6,28 atomi di cloro e 3,24 di potassio.

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di elettrochimica del R. Museo industriale italiano in Torino.

(2) V. pag. 22.

Si trattava dunque probabilmente del sale $K_3 Mo Cl_6$ impuro di KCl. Questo sale unito ad altre porzioni ottenute in modo simile, fu nuovamente disciolto in acido cloridrico al 6 % in modo da averne una soluzione al 50 %.

Da metà di questa soluzione si ottenne per azione dell'acido cloridrico gassoso un abbondante precipitato, che separato dal liquido e lavato con poco acido cloridrico diluito e con una soluzione diluita di acido cloridrico in alcool al 60 % circa, e finalmente con alcool assoluto ed asciugato tra carta, aveva aspetto omogeneo ed era formato di cristallini rosa vivo un po' viola. I dati delle analisi più sotto riportate si riferiscono a questo composto.

L'altra metà della soluzione al 50 % fu lasciata svaporare sull'acido solforico nella speranza di ottenere dei cristalli più grandi del sale, ma anche questa volta non si separò che del cloruro di potassio misto a pochi cristallini rossi.

Per evaporazione a bagno-maria si separa pure il sale doppio, ma non in forma così omogenea come per saturazione con acido cloridrico gassoso.

L'analisi del sale sopra descritto ha dato i seguenti risultati:

1) gr. 0,4053 di sostanza hanno dato gr. 0,1387 di $Mo O_3$ e gr. 0,8108 di Ag Cl.
2) gr. 0,5224 di sostanza hanno dato gr. 0,1776 di $Mo O_3$ e gr. 0,8913 di $K_2 Pt Cl_6$.

Ossia in 100 parti:

		Mo	Cl	K
Trovato	1)	22,81	49,46	—
	2)	22,66	—	27,47
Calcolato per $Mo Cl_6 K_3$		22,53	49,93	27,55

Il valore un po' basso della percentuale del cloro è dovuto alla perdita già osservata in altri casi quando, come qui, le ultime tracce di H_2S si eliminavano con acqua ossigenata invece di seguire il metodo di Liechti e Kempe

Sale di Rubidio $Mo Cl_5 Rb_2 . H_2O$.

La soluzione rossa di cloruro di molibdeno fu concentrata finchè conteneva 15 % circa di molibdeno, e 15 cm.³ di questa soluzione furono addizionati di 40 cm.³ di una soluzione al 18 % di RbCl. Si formarono tosto dei cristallini rosa e per concentrazione a bagno-maria fino a metà volume si formarono delle croste cristalline di colore rosso mattone vivo, che lavate con acido cloridrico diluito e con alcool, e seccate su calce costituiscono il sale I°, di cui sono dati più sotto i risultati dell'analisi.

La stessa composizione aveva pure il sale II°, quantunque di aspetto diverso e cioè in polvere cristallina finissima di colore rosa mattone sbiadito

ottenuto per aggiunta di 10 cm.^{3} di una soluzione al 35 % di Rb Cl a 30 cm.^{3} della soluzione di cloruro di molibdeno contenente 7 % di molibdeno e satura di HCl.

A freddo non precipita che cloruro di rubidio, ma scaldando a bagno-maria si forma il sale doppio dell'aspetto sopra indicato. La polvere cristallina ottenuta lavata più volte con alcool diluito misto a poca soluzione acquosa di HCl al 5 % e finalmente con alcool assoluto, fu seccata su calce.

I seguenti dati di alcune determinazioni quantitative dimostrano che si trattava nei due casi dal sale $Mo Cl_5 Rb_2 . H_2O$.

Sale I.

1) gr. 0,6692 di sostanza hanno dato gr. 0,2111 di $Mo O_3$ e gr. 1,0392 di Ag Cl.
2) gr. 0,7060 diedero gr. 0,2253 di $Mo O_3$.
3) gr. 0,4056 diedero gr. 0,2326 di $Rb_2 SO_4$.

Sale II.

1) gr. 0,5236 di sostanza diedero gr. 0,6560 di $Rb^2 Pt Cl_6$.
2) gr. 1,0733 hanno dato gr. 0,3374 $Mo O_3$. 3) gr. 0,7008 diedero gr. 0,2190 di $Mo O_3$ e gr. 1,0850 di Ag Cl.

Ossia in 100 parti:

			Mo	Cl	Rb
Trovato	Sale I°	1)	21,03	38,40	—
		2)	21,28	—	—
		3)	—	—	36,71
	Sale II°	1)	—	—	36,89
		2)	20,95	—	—
		3)	20,83	38,28	—
	Media		21,02	38,34	36,80
Calcolato per $Mo Cl_5 Rb_2 H_2O$			20,75	38,34	36,91

Sale di Cesio $Mo Cl_5 Cs_2 . H_2O$.

Anche questo sale fu preparato trattando con 2 gr. di cloruro di cesio in soluzione concentrata 5 cm.^{3} della soluzione rossa di cloruro di molibdeno che conteneva il 7 % di molibdeno.

Il precipitato cristallino, tosto formatosi, aumentò per evaporazione a bagno-maria, fu separato dalla soluzione e lavato ripetutamente con acido cloridrico diluito, con soluzione acquoso-alcoolica pure diluita di acido clori-

drico e con alcool assoluto, quindi seccato tra carta. Questo sale I° di cesio aveva aspetto cristallino omogeneo ed era color rosa vivo tendente un po' al viola. Dalle acque madri di questo composto addizionate di 1 cm.^{3} di soluzione molibdica e di un po' d'alcool si ottenne per evaporazione il sale II° che lavato ed asciugato come il precedente si presentava in forma di polvere finissima cristallina rosa pallida.

Una polvere cristallina ancora più sottile e simile alla precedente, si ottenne aggiungendo a 5 cm.^{3} della soluzione molibdica rossa e satura di acido cloridrico gassoso, 2 gr. di cloruro di cesio sciolti in poca acqua. Questo III° sale lavato ed asciugato come di solito, fu pure analizzato e mostrò di avere la stessa composizione degli altri due.

1) gr. 0,7051 del sale I° di Cs diedero gr. 0,1847 di MoO_3 e gr. 0,8875 di AgCl.
2) gr. 0,5694 del II° sale hanno dato gr. 0,1485 di MoO_3 e gr. 0,6864 di Cs_2PtCl_6.
3) gr. 0,7719 del sale III° diedero gr. 0,2019 di MoO_3 e gr. 0,9889 di AgCl.

Ossia in 100 parti:

		Mo	Cl	Cs
Trovato	Sale I°	17,46	(31,12)	—
	Sale II°	17,39	—	47,59
	Sale III°	17,43	31,68	—
Calcolato per $MoCl_5Cs_2H_2O$		17,23	31,82	47,71

Parmi interessante ricordare che dalle acque madri del II° e III° sale, dopo aver aggiunto un po' di soluzione di cloruro di molibdeno si separò con una forte corrente di HCl gassoso, una sostanza cristallina quasi nera, solubile in rosso nell'acqua e nell'alcool; questa sostanza non fu ancora studiata, ma si osservò che in certe condizioni si forma un composto di simile aspetto anche dalle acque madri del sale di potassio. Potrebbe darsi che questi sali neri contenessero il cloruro alcalino e quello di molibdeno in un rapporto diverso da quello dei sali rossi. Conviene notare che il tricloruro di cromo col cloruro di cesio dà anche un sale doppio verde, avente la formula $CrCl_3 . CsCl . 4H_2O$.

Sale d'ammonio $MoCl_5(NH_4)_2 . H_2O$.

Se si tratta la soluzione rossa di cloruro di molibdeno con cloruro d'ammonio, si ottengono pure per evaporazione a caldo o per saturazione con HCl gassoso dei precipitati cristallini in squamette od in polvere fina di colore variante dal rosso mattone al rosa languido. Ma in questo modo si formano

probabilmente miscugli in diverse proporzioni dei sali $Mo\,Cl_6\,(NH_4)_3$ e $Mo\,Cl_5\,(NH_4)_2\,.\,H_2O$, come sembrerebbero dimostrare i seguenti dati analitici che dànno i valori limiti delle percentuali trovate.

In 100 parti di sostanza:

	Mo	Cl	NH_4
Trovato	da 27,65 a 26,68	56,57 - 57,24	12,8 - 13,37
Calcolato per $Mo\,Cl_5\,(NH_4)_2\,H_2O$	29,33	54,14	11,04
per $Mo\,Cl_6\,(NH_4)_3$	26,45	58,63	14,95

Se però si satura di acido cloridrico gassoso la soluzione rossa di cloruro di molibdeno, di fresco ridotta e la si concentra a bagno-maria in modo che un cm.^{3} contenga gr. 0,3 di Mo, e si aggiunge per ogni cm.^{3} di essa gr. 0,5 di $NH_4\,Cl$ in soluzione concentrata, si ottiene un precipitato che aumenta ancora per evaporazione a bagno-maria.

La sostanza così ottenuta separata dalle acque-madri, lavata ed asciugata come si disse per i sali sopra descritti è una polvere cristallina rosso-mattone vivo del tutto simile al sale I^c di rubidio. L'analisi dimostrò che questo sale ha la stessa composizione di quelli di Rb. e di Cs.

1) gr. 0,7677 di sostanza hanno dato gr. 1,0596 di cloroplatinato d'ammonio, l'ammoniaca fu calcolata col coefficiente dato dal Treadwell [1];

2) gr. 0,6640 di sostanza diedero gr. 0,2915 di $Mo\,O_3$ e gr. 1,4539 di $Ag\,Cl$;
3) gr. 0,4920 diedero gr. 0,2161 di $Mo\,O_3$ e gr. 1,0795 di $Ag\,Cl$;
4) gr. 0,4882 di sostanza diedero gr. 0,2141 di $Mo\,O_3$ e gr. 1,0676 di $Ag\,Cl$;
5) gr. 0,8129 di sostanza diedero tanta ammoniaca corrispondente a cm^3. 50,20 di $Na\,OH$ $^1/_{10}$ n ossia gr. 0,090714 di NH_4.

Ossia in 100 parti:

		Mo	Cl	NH_4
Trovato	1)	—	—	11,19
	2)	29,27	54,14	—
	3)	29,28	54,25	—
	4)	29,24	54,07	—
	5)	—	—	11,16
	Media	29,26	54,15	11,17
Calcolato per $Mo\,Cl_5\,(NH_4)_2\,.\,H_2O$ . . .		29,33	54,14	11,04

[1] Treadwell. *Quantitative analyse*, II^a ediz., pag. 45.

Proprietà dei cloruri doppi del tricloruro di molibdeno coi cloruri alcalini.

I sali qui ricordati sembrano dare tutti le medesime reazioni. Si differenziano specialmente tra loro per la diversa solubilità in acqua; mentre infatti i sali di potassio e d'ammonio sono solubilissimi anche a freddo, dando soluzioni intensamente colorate in rosso, quello di rubidio è poco solubile e quello di cesio ancora meno. In alcool ed etere sono sensibilmente insolubili.

Le soluzioni acquose più rapidamente a caldo che a freddo, si scompongono, hanno reazione acida, diventano brune, si intorbidano e dànno un precipitato bruno. Le soluzioni di questi sali in HCl, H_2SO_4 e CH_3COOH diluiti sono assai più stabili delle acquose.

Nell'acido solforico concentrato questi sali si sciolgono dando a caldo soluzioni di un bel verde smeraldo, come già era stato osservato per la soluzione di $MoCl_3$ anidro in H_2SO_4 concentrato.

Nelle soluzioni di questi sali, i sali d'ossidulo di mercurio dànno un precipitato bianco voluminoso, con acetato di piombo si forma pure un precipitato voluminoso rosa chiaro che per riscaldamento diventa bruno.

Il solfato di rame colora in bleu queste soluzioni, mentre si forma un precipitato grigio-bruno che a caldo si scioglie dando un liquido giallo-verdastro, da cui riprecipita per raffreddamento.

L'acetato ed il nitrato d'argento precipitano dalle soluzioni acetiche o solforiche, anzichè il cloruro d'argento un composto voluminoso biancastro che quasi istantaneamente diventa bruno-rossastro.

Queste reazioni coi sali dei metalli pesanti sembrano dimostrare che in queste soluzioni esistono degli anioni complessi, comuni a tutti questi sali doppi.

L'ammoniaca dà un precipitato bruno dalle loro soluzioni, ma solo a caldo dalla soluzione del sale di potassio. Anche l'idrato di soda scompone a freddo assai meno facilmente le soluzioni di K_3MoCl_6 che non quelle degli altri sali. Dopo precipitazione con gli idrati alcalini restano in soluzione traccie di molibdeno.

Il solfuro d'ammonio non dà alcun precipitato, ma per acidificazione con acidi diluiti o per trattamento diretto con H_2S precipita un solfuro nero.

Gli ossidanti scolorano queste soluzioni, ma se si adoperano quantità di H_2O_2 o HNO_3 insufficienti per la ossidazione completa, si possono osservare nell'ordine inverso le stesse colorazioni che si erano prodotte nella riduzione della soluzione di anidride molibdica.

Titolando con permanganato le soluzioni di questi sali acide per H_2SO_4 diluito, si osserva una colorazione bruna che diventa poi gialla sempre più pallida finchè la soluzione si scolora completamente, di modo che il principio della

colorazione rossa è molto netto. Alcune prove fatte sul sale di potassio hanno dimostrato però che si adopera per l'ossidazione più permanganato di quanto sarebbe necessario teoricamente per trasformare il molibdeno tri- in esavalente. Sembra quindi che la reazione non si presti per dosare il molibdeno in questi composti. Qualche goccia di cloruro ferrico colora in azzurro le soluzioni acquose di questi sali di molibdeno. Il ferricianuro potassico dà una colorazione rosso-bruna intensissima. Il cloridrato di idrossilammina agisce pure come ossidante e dà a caldo una reazione viva con produzione di gas, mentre la soluzione diventa giallo-verdastra e per evaporazione lascia precipitare dei cristalli verdi forse $MoOCl_3 . 2XCl . nH_2O$ (Klason).

Il complesso dei fatti sopra esposti permette di concludere che per riduzione elettrolitica di una soluzione di anidride molibdica in acido cloridrico a contatto di un catodo di mercurio e con densità di corrente di 1 o 2 Amp. per $dm.^2$ si ottiene facilmente una soluzione di tricloruro di molibdeno. Ciò presenta il vantaggio di poter studiare meglio le proprietà di questo tricloruro, il quale, preparato per via secca, non può sciogliersi inalterato. Inoltre i sali doppi sopra descritti mettono in evidenza nuove analogie tra il molibdeno ed il cromo. Il tricloruro di quest'ultimo dà in fatti coi cloruri di potassio, rubidio, ammonio, magnesio e berillio dei sali doppi del tipo $Cr Cl_3 2M Cl . H_2O$ della stessa forma cioè dei sali doppi del $Mo Cl_3$ coi cloruri di Rb. Cs. e NH_4 sopra descritti. Si conoscono anche i fluoruri doppi di cromo e di potassio e di cromo ed ammonio della forma $Cr Fl_6 M_3$ del tutto simili al $Mo Cl_6 K_3$ pure descritto in questa Memoria. Berzelius ricorda anche di aver ottenuto il sale di cromo $Cr Cl_3 . 3K Cl$ perfettamente corrispondente a quello di molibdeno.

Da osservazioni fatte in questo lavoro e da esperienze in corso si può anche sperare che la riduzione elettrolitica dell'acido molibdico metta in luce nuovi fatti relativi ai gradi inferiori d'ossidazione del molibdeno.

Al prof. Miolati che mi suggerì l'idea di queste ricerche, mi è cosa gradita poter esprimere anche qui la mia più sentita riconoscenza per i suoi premurosi consigli e per il valido aiuto prestatomi.

Chimica. — *Sulle anidridi nitroso-organiche* (1). Nota di L. Francesconi e U. Cialdea, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Le anidridi miste di acidi organici ed inorganici non sono sino ad ora molto conosciute.

Tra le più importanti, che vengono descritte, dobbiamo ricordare la ipocloroso-acetica, ottenuta da Schützenberger (An 120-113) per mezze dell'anidride ipoclorosa sull'anidride acetica, l'anidride solforoso-acetica e fosforoso-acetica.

Sono affatto sconosciute le anidridi miste di acidi organici e nitroso e nitrico, per quanto si sia tentato di prepararle: infatti per l'azione dei cloruri dei radicali acidi (Acetile e Benzoile) sul sale di argento dell'acido nitrico, Lachowicz ottiene le anidridi acetica e benzoica ed i prodotti di decomposizione dell'anidride nitrica (Berichte 17, pag. 1281) e più tardi Minunni e Caberti dal cloruro di Benzoile sul nitrito sodico, non ottengono che anidride benzoica ed i prodotti di decomposizione dell'anidride nitrosa (Gazz. Chim. It. 20, 1890, pag. 655).

Noi abbiamo pensato di ottenere queste anidridi miste, in ispecie quelle dell'acido nitroso per istudiarne il loro comportamento, facendo agire il cloruro di nitrosile sui sali di argento degli acidi organici ad incominciare dall'acido acetico e formico per la serie grassa, e dall'acido benzoico per l'aromatica, ed abbiamo potuto ottenere la prima anidride nitroso-organica. Difatti, facendo agire sull'acetato di argento, raffreddato con un miscuglio frigorifero, del cloruro di nitrosile in difetto sulla quantità calcolata per la seguente reazione:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COOAg \end{array} + NOCl = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COO \end{array} . NO + Ag\,Cl$$

si ha un prodotto che distillato con precauzione senza oltrepassare la temperatura di 40°, si presenta sotto forma di un liquido giallo-oro le di cui analisi conducono alla formola

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO - O - NO \end{array}$$

gr. 0,1405 fornirono cm^3 19,20 di N. alla pressione di 757,65 e alla temperatura di 22° 2

gr. 0,3083 fornirono gr. 0,0946 di H_2O e gr. 0,3022 di CO_2

(1) Lavoro eseguito nell' Istituto Chimico della R. Università di Roma.

Da cui si ha:

	calcolato per $C_2H_3O_3N$	trovato
C °/₀	26,94	26,67
H	3,40	3,49
N	15,76	15,73

Il detto prodotto si decompone rapidamente alla luce diretta del sole e in minor grado alla luce diffusa, in anidride acetica e anidride nitrosa. Ciò si avverte facilmente poichè il liquido giallo-oro in breve tempo diviene di color verde-smeraldo, anche se tenuto in un tubo di vetro saldato alla lampada. Riscaldandone il suo vapore esplode violentemente.

La stessa reazione viene ora estesa ai sali di argento degli altri acidi organici tanto della serie grassa, che della serie aromatica.

Chimica. — *Nuovo metodo pratico di preparazione del Cloruro di Nitrosile* (1). Nota di L. Francesconi e G. Bresciani, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

E. Davy (2) parla per il primo di tale composto ch'egli ottenne nel 1831 dall'azione dell'NO^3H sul sale marino e chiamò gas Cloronitroso. Lo stesso prodotto erasi ottenuto per il contatto diretto del Cl con NO, ma Berthollet lo aveva scambiato per gas nitroso. Baudrimond (3) nel 1843 lo ottenne distillando l'acqua regia e lo chiamò acido Cloroazotico; ciò non ostante Berzelius (4) più tardi ne negò l'esistenza e disse che l'acqua regia contiene NCl^5 e N^2O^5.

Gay-Lussac (5) nel 1848 ammette l'esistenza di due composti NOCl e $NOCl^2$ in proporzioni variabili, nel prodotto di distillazione dell'acqua regia; fa la sintesi diretta dell'NOCl, dall'NO e Cl e la determinazione della sua formola. Kraut (6) e Goldschmidt (7) negano l'esistenza dell'$NOCl^2$, mentre il Geuther (8) ne ammette la formazione insieme a NOCl, nell'azione del $AsCl^3$ sull'N_2O_4 senza alcun dato di fatto e solo per ispiegare le proporzioni di $AsCl^3$ ed N_2O_4 che entrano in reazione.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.
(2) Phil. Trans. 1830-37, vol. III, pag. 27.
(3) Ann. de Ch. et Physique, III, 17, pag. 24.
(4) *Traité de Chimie* 1, 745.
(5) Ann. de Ch. et Physique, III, 23, 203.
(6) Kraut, 6; Aufl. 1, 25, 265.
(7) Ann. der Chemie, 205, pag. 372.
(8) Journal für pr. Chemie, 8, pag. 354.

William A. Tilden (1) nel 1874 cercando un metodo di preparazione conveniente dell'NOCl, ricorre al metodo di Gay-Lussac, ma per avere il prodotto puro deve trasformarlo in solfato acido e quindi in cloruro, per distillazione con ClNa. Anch'egli esclude l'esistenza dell'$NOCl^2$.

R. Müller (2) nel 1862, dall'azione dell'HCl sull'N^2O^4, ottiene due liquidi, l'uno bollente a $+5°$, l'altro a $-5°$, dei quali determina il cloro; il primo sarebbe NO^2Cl, il secondo NOCl; sostituendo però l'HCl con $PhCl^5$, non gli è più possibile ottenere che dell'NOCl.

A. Geuther (3) facendo cadere goccia a goccia N^2O^4 liquida nel $PhCl^5$, ottiene soltanto NOCl; Sainte Claire-Deville (4) nel 1850, nella preparazione di N^2O^5 (dal Cl con NO^3Ag) ammette la formazione di NO^2Cl; così pure Odet e Vignon (5) nel 1870 nella preparazione di N^2O^5 dal $PhCl^5$ con $AgNO^3$. In una Nota pubblicata l'anno dopo essi dicono di avere preparato il NO^2Cl, ma però non fanno analisi, nè determinano costanti fisiche.

W. C. Villiams (6) nel 1886 volendo preparare l'NO^2Cl, facendo passare NO^2 e Cl attraverso tubi scaldati, non ottiene il composto desiderato ma soltanto NOCl e conclude dicendo, che tutti i processi indicati per preparare l'NO^2Cl non danno questo prodotto, ma delle soluzioni di Cl in N^2O^4 mescolate qualche volta a NOCl.

W. I. Van Heteren (7) accenna alla possibile esistenza dell'$NOCl^3$, parlando della solubilità del Cl liquido nell'NOCl. Osserva che i due liquidi mescolati nelle proporzioni molecolari non danno un prodotto cristallizzabile nemmeno a $-80°$.

Metodi di preparazione del Cloruro di Nitrosile. — Da quanto si è detto fin qui risulta, che quasi tutti i metodi indicati per la preparazione di uno qualunque degli ossicloruri dell'azoto danno solo NOCl. Di questi metodi quello di Tilden dà un prodotto purissimo, ma è molto *laborioso* ed il rendimente è piccolo. Quello di Müller esige la preparazione dell'N^2O^4 e dà un prodotto assai impuro; quello che si basa sulla distillazione dei nitriti e nitrati con $PhCl^5$ non dà sempre buoni risultati ed il prodotto che si ottiene è sempre mescolato a $PhOCl^3$, per cui occorre distillarlo più volte frazionatamente. Il più recente, che consiste nella distillazione dei cristalli delle camere di piombo (SO^2—OH—ONO) in presenza di NaCl, dà pure un prodotto impuro.

(1) Chemical Soc. [2], 12, 630.
(2) Ann. der Chemie und Pharm. 122, pag. 1.
(3) Liebgs Ann. 245, 96.
(4) Annales der Chemie und Pharm. 3, 28, pag. 241.
(5) Comptes Rendus 69, pag. 1142, 70, pag. 96.
(6) Chemical Soc. 49, pag. 222.
(7) Zeitschrift für Anorg. Chemie 22, pag. 277.

Risultato delle nostre ricerche è un metodo pratico e semplice per la preparazione del detto Cloruro di Nitrosile. Esso è analogo a quello ideato da Paternò (1) per la preparazione del $COCl^2$ ed è basato sull'unione diretta del cloro coll'ossido di azoto, per l'azione catalitica del carbone. Questo metodo può in breve dare grandi quantità di NOCl purissimo, del quale abbiamo determinate le costanti fisiche, alcune delle quali fino ad ora incerte, altre sconosciute.

Parte sperimentale.

Per questo metodo si esige un apparecchio di sviluppo a Cloro ed un altro per la produzione dell'NO.

Questi due apparecchi comunicano ciascuno con due boccie di lavaggio, di cui le prime due contenenti acqua, le seconde acido solforico concentrato; queste ultime sono riunite da un tubo a T, che per la terza branca è saldato ad una canna di vetro sottile, del diametro da 10 a 12 mm., lunga circa 75 cm. ripiena per 60 cm. di carbone animale seccato a 150°.

Questa canna passa nell'interno di un manicotto di vetro, con entro racchiuso un termometro, onde regolare la temperatura dell'acqua che vi si fa circolare.

La canna comunica con una boccia di lavaggio vuota e secca, immersa nel ghiaccio (onde far subire al gas un primo raffreddamento e fermare le sostanze meno volatili che possono originarsi nella reazione) ed il di cui tubo di sviluppo è unito ad un refrigerante a ghiaccio.

L'eccesso dei gas non combinati, gorgoglia nell'acido solforico di un'ultima boccia di lavaggio a larga tubolatura, che impedisce l'accesso dell'umidità nell'apparecchio, funziona da valvola regolatrice, e colla leggera pressione che provoca favorisce la formazione e la condensazione dell'NOCl.

Devesi aver cura di evitare le congiunzioni di gomma, di seccare la canna, la boccia vuota, il refrigerante ed il collettore.

Nelle bocce di lavaggio è bene di cambiare spesso l'acido solforico.

Funzionamento.

Prima di tutto si fa passare una forte corrente di cloro e nello stesso tempo si porta tra 50° e 60° la temperatura della canna. Diminuitone quindi lo sviluppo, si manderà insieme un volume doppio di NO. La corrente gassosa in principio dev'essere molto lenta (non più di una o due bolle di cloro al secondo) ma quando la reazione è iniziata, ciò che è rivelato dal colo-

(1) Gazzetta Chimica, I. 1878.

rarsi in rosso aranciato della boccia che precede il refrigerante, si potrà notevolmente aumentare, sempre mantenendo i due gas nelle dovute proporzioni.

Ciò è facile a raggiungere se si osserva lo sviluppo del gas nell'ultima boccia e si fa in modo da diminuirlo di molto ed anche eliminarlo totalmente. Se dopo qualche tempo l'apparecchio cessa di dare NOCl, per riattivare la reazione conviene sospendere la corrente di NO e mandarne una forte di cloro, per riprendere poi l'operazione come sopra si è detto.

Questo espediente può servire a riattivare la combinazione dei gas per tre o quattro volte, poi è necessario togliere la canna e scacciarne ogni traccia di Cl ed NO scaldandola in corrente d'aria.

Per avere buoni risultati occorrerà attenersi rigorosamente a queste condizioni, poichè piccoli cambiamenti possono impedire la reazione.

Rendimento. — Il rendimento di questo metodo può raggiungere il 100 % come lo dimostra il fatto, che se le correnti gassose sono bene regolate, anche se molto forti e tali da dare oltre 50 goccie di NOCl in un un minuto, nell'ultima boccia di lavaggio non si nota alcun sviluppo di gas.

Con questo metodo abbiamo ottenuto:

in minuti	30 gr.	11,10	di NOCl
»	40 »	13,10	»
in ore	2 »	40,00	»
»	5 »	130,00	»

Questi risultati furono il frutto di molti tentativi.

Le prime prove furono fatte con carbone coke ridotto in grossi granuli. Nell'apparecchio sopra descritto però senza il manicotto e le due ultime boccie di lavaggio, tanto a freddo, che scaldando con una fiamma, sia con i gas umidi che secchi, non si ottenne alcun risultato.

Poi con carbone ridotto in granuli più piccoli si ottenne dell' NOCl, ma la produzione cessò dopo pochi istanti.

Finalmente si sostituì il coke con carbone animale e si completò l'apparecchio. Innalzata la temperatura della canna a 35° incominciò la produzione di NOCl, e variando più volte la temperatura si potè constatare che al disotto dei 35° la combinazione non ha luogo.

Riassumendo:

1.° Il carbone animale deve essere finamente granulare, seccato nella stufa a 150°.

2.° I gas e l'intiero apparecchio debbono essere secchi. Lo sviluppo dei primi regolare, e nella proporzione di due volumi di NO per uno di Cl.

3.° Il carbone si deve mantenere ad una temperatura tra 40° e 50° superiore ai 35° e inferiore ai 70°.

4.° Il cloro è bene prepararlo da MnO^2 e HCl concentrato fumante, per avere più facilmente una corrente continua e regolare ed evitare un forte riscaldamento dell'apparecchio generatore.

5.° Una leggera pressione favorisce la produzione e la condensazione dell' NOCl.

Analisi. — Circa 50 grammi di NOCl vennero distillati frazionatamente in un palloncino connesso ad un refrigerante a ghiaccio. Il distillato si raccolse in una serie di tubetti (con una strozzatura molto allungata) previamente pesati.

Durante la distillazione il termometro col bulbo immerso nel liquido rimase costantemente tra — 5° e — 6°.

I varî tubetti vennero saldati, ripesati ed introdotti successivamente in una boccia da pompa contenente una certa quantità di acqua ghiacciata; chiusa da un tappo di gomma attraversato da una grossa bacchetta di vetro, e comunicante per l'apertura laterale con un tubo a bolle contenente acqua.

Per mezzo della bacchetta scorrevole si rompe il tubetto, e l' NOCl in contatto dell'acqua si decompone in acido cloridrico e nitroso, senza perdita alcuna. In queste soluzioni viene determinato il Cl col metodo di Vohlard.

I risultati delle analisi dei varî tubetti mantenuti nell'ordine col quale erano stati riempiti sono i seguenti;

2	NOCl	gr. 0,7316	trovato	53,69 %	teorico	54,16
4	»	» 0,9145	»	54,34 »	»	»
8	»	» 0,6337	»	54,39 »	»	»
10	»	» 1,9857	»	54,00 »	»	»
12	»	» 1,7030	»	53,94 »	»	»

Questi risultati insieme colla costanza del punto di ebollizione sono sufficienti per poter affermare: che questo metodo dà un prodotto puro, che l' NOCl non scioglie quantità apprezzabili di Cl e di NO, e costituiscono inoltre una prova contro l'esistenza del bicloruro di Gay-Lussac.

Proprietà. — Per compiere questo studio si determinarono ancora delle costanti fisiche alcune delle quali venivano sino ad ora date dentro limiti molto larghi, ed altre erano sconosciute.

L' NOCl è gassoso alla temperatura ordinaria; con un forte raffreddamento si condensa in un liquido mobilissimo di color rosso rubino.

Il suo punto di ebollizione (mantenendo il bulbo del termometro immerso nel liquido) alla pressione di 751 mm. è — 5°,6 (termometro Gheisler graduato in quinti di grado tra — 10° + 60°, di cui precedentemente avevamo verificato lo zero).

In un' ultima pubblicazione dello Spiegel (1) sui composti dell'azoto si dà il punto di ebollizione tra — 5° e — 8°, da altri si dà — 2°.

Raffreddato fortemente con aria liquida si rapprende in una massa solida cristallizzata di color giallo citrino che fonde tra — 61° e — 60°.

La determinazione del punto di fusione si fece con una pila termoelettrica racchiusa in una guaina di vetro.

W. I. Van Heteren (2) aveva trovato la temperatura di — 65°, probabilmente il suo prodotto non era molto puro.

La temperatura critica è + 163° — 164°; venne determinata nel modo seguente. Si riempirono parecchi tubetti molto resistenti con quantità variabili di NOCl in rapporto alla loro capacità. Si scaldarono a bagno di acido solforico e si trovò che a + 163° — 64° il liquido dei tubetti passa in tutti totalmente allo stato gassoso, e per raffreddamento, alla stessa temperatura riapparisce.

I. I. Sudborough e I. H. Millar (3) avevano già determinata la densità gassosa dell' NOCl da 15° a 985°; noi ripetemmo le determinazioni tra 0° e 200°, però ad intervalli di temperatura molto più piccoli, seguendo il metodo di Meyer, sia per controllare le determinazioni di questi chimici che si erano serviti del metodo di Dumas alquanto modificato, sia per assicurarci ancora della purezza del nostro prodotto. I risultati qui sotto indicati corrispondono (salvo differenze trascurabili) a quelli dei sopradetti autori.

1	NOCl	gr.	0,2413	alla temp. di	0°	trovata la densità di		33,74
2	„	„	0,2311	„	0°	„	„	33,57
3	„	„	0,1772	„	10°	„	„	33,24
4	„	„	0,1762	„	20°	„	„	33,03
5	„	„	0,1752	„	30°	„	„	32,51
6	„	„	0,1384	„	50°	„	„	32,54
7	„	„	0,1359	„	100°	„	„	32,32
8	„	„	0,0610	„	150°	„	„	31,56
9	„	„	0,0400	„	200°	„	„	31,45
							Teorico	32,75.

(1) *Der Stickstoff*, pag. 103.

(2) Zeit. für Anorg. Ch. pp. 22, 277.

(3) Journal of the Chemie, S. 59-73.

Mineralogia. — *Il crisocolla e la vanadinite nella miniera cuprifera di Bena (de) Padru presso Ozieri.* Nota di Domenico Lovisato, presentata dal Socio G. Struever.

Nella località, denominata *Bena (d)e Padru*, alle falde del monte Tramento a circa mezzo chilometro dalla strada provinciale, che unisce la ricca ed alta città di Ozieri alla stazione ferroviaria di Fraigas, nella zona di schisti argillosi, che alternano con calceschisti, sopportata dalle granuliti, che costituiscono la roccia di fondo dell'agro ozierese, si rinvennero da alcuni anni dei curiosi affioramenti di minerali di rame, mentre senza contare sulla costituzione geologica del luogo si tentarono colture di filoni di minerali di piombo, che generalmente in Sardegna si fanno sterili nelle granuliti.

Queste granuliti si continuano per Oschiri e per Berchidda a formare il colosso del Limbara, mentre dall'altra parte di oriente e di mezzogiorno si uniscono a quelle di Patadda, di Buddosò e di Bitti per dare il colosso centrale isolano: qua e là si veggono cupole isolate più o meno estese, risultato della denudazione avvenuta per potenti erosioni meteoriche, specialmente nel massiccio del Limbara e negli altipiani sopra ricordati: talvolta sopportano tenue lenzuolo della zona antica preesistente, tal'altra invece i resti di questa zona sono abbastanza potenti formando un'alternanza di schisti argillosi, talcosi, micacei con calceschisti, come vediamo dentro la stessa città di Ozieri.

In questa formazione presso al contatto colle granuliti si trovano i minerali di rame, che formano lo scopo della presente Nota.

In vari punti di questa zona furono fatti assaggi, ma nella località sopra ricordata di *Bena (d)e Padru* s'è fermata maggiormente l'attenzione per le ricerche. Quivi si son fatti un pozzetto ed una galleria, che non sono però in corrispondenza fra loro; ma la ragione me ne fu data dal bravo sig. Pietro Pintus, lo scopritore del giacimento cuprifero e l'anima di quella lavorazione, dicendomi che il pozzetto era stato fatto dapprima per un importante affioramento veduto. La galleria fu cominciata a 37 o 39 metri più in basso della bocca del pozzetto alla distanza di qualche centinaio di metri. Si tagliarono le granuliti ed in esse la si scavò per 57 metri, dopo i quali si trovarono calcari della potenza di m. 2,40, raggiungendo i m. 3,50 sulla destra, mineralizzati con mosche di calcopirite. Il calcare è seguito da una vena di quarzo decomposto della potenza di m. 0,40 e raramente mineralizzato: seguono schisti argillosi per m. 1,50, nei quali a piccole lenti si trovano concentrati i minerali di rame: segue altra vena di quarzo e questo bene mineralizzato con minerali verdi: seguono schisti per 1 m., dentro ai quali tro-

viamo altre lenti, che costituiscono una seconda vena di minerali di rame, e dentro all'altro metro di schisto evvi la terza vena, sempre in forma di lenti, che si seguono rastremandosi od allargandosi sempre in mezzo a massa schistosa decomposta e molto talcosa, che que' terrazzani chiamano terra grassa: questa terza vena al piede della galleria è larga 20 cm. e 16 sulla parete. Seguono gli schisti normali, che costituirebbero la salbanda del tetto del filone mineralizzato, pel quale, comprendendo i calcari sulle granuliti, che costituirebbero il letto del filone, avremo la potenza superiore ai 7 m., dando ai calcari quella media di 3 m.

Si continuò la galleria ancora per qualche metro, tanto che al momento della mia visita essa misurava circa 70 m., ma senza trovare altra mineralizzazione.

Il filone nel punto attraversato mostra la direzione approssimativa da est ad ovest, ed una inclinazione di circa 70°.

La mineralizzazione, se si vuole prescindere dai calcari e dalle vene di quarzo, sta dunque negli schisti distribuita in tre vene, che si mostrano molto bene promettenti, sebbene i minerali sieno di difficile diagnosi e trattamento, riducendosi essi a *crisocolla*, cioè silicato idrato di rame, ed a minerali impuri di rame ossidati, ai quali scientificamente non possiamo dare un nome speciale.

Esaminata una di quelle lenti, sempre disposte coll'asse maggiore secondo la stratificazione degli schisti, noi vediamo accanto ed in mezzo agli schisti spappolati delle croste, nelle quali predomina il colore della turchese, che cangiano in generale dalle tinte azzurre alle verdi, e che formano la specie minerale *crisocolla*: queste quasi involgono delle masse in generale color cioccolato, qua con splendore metallico, ed allora con tinta più oscura, là con tinta uniforme e dell'apparenza della limonite compatta: più spesso queste masse minerali mostrano qualche massecola di calcopirite, talvolta circondata da una zona iridescente, che porterebbe subito a pensare alla *bornite*.

Nella parte più esterna talvolta mancano queste mosche di calcopirite colle corone più o meno irregolari d'un'apparente erubescite, come mancano quasi assolutamente negli esemplari presi agli affioramenti, i quali non mostrano mai il *crisocolla*, ma bensì carbonato verde cioè *malachite* con altri carbonati come la cerussite, i quali viceversa poi mancano quasi assolutamente in profondità.

Se nelle masse di minerale oscuro delle lenti procediamo dall'esterno all'interno, vediamo che le moschette di calcopirite si fanno più frequenti, sì che talvolta presentasi il minerale oscuro tutto tempestato di macchie gialle di calcopirite con contorno iridescente irregolare, ma sempre la massa è attraversata da venuzze più o meno sottili di *crisocolla* o di quarzo impregnato di questa specie minerale, la quale forma anche delle segregazioni più o meno minute, che danno alla massa generale l'apparenza di un mosaico. È in queste

venuzze ed in queste segregazioni che noi vediamo predominare i colori verdi, i quali ci portano a pensare ai carbonati, che però in assai piccola parte si sono conservati nella parte più interna delle masse, dove qua e là li vediamo.

Evidentemente *crisocolla* e questi minerali oscuri, formanti le lenti, sono prodotti di alterazione di diversi minerali di rame, come calcopirite, mescolata all'erubescite ed alla calcosina, che agli affioramenti per causa degli agenti atmosferici e di acque, contenenti molto acido carbonico, ci hanno dato i carbonati alla superficie con resti di solfuri al di sotto, mentre in profondità per causa dell'ossidazione si sono prodotti minerali, abbastanza ricchi di rame, ma dei quali solo il *crisocolla* puossi definire nettamente. Infatti probabilmente per causa delle stesse acque si sono decomposti i solfuri primitivi, parte in ossidi e parte in solfati, dai quali, specialmente alla parte esterna delle lenti asportato in soluzione il solfato ferroso, si sarebbero formati esclusivamente i silicati di rame con piccolissime quantità di carbonati, mentre nelle parti interne delle lenti il ferro, soltanto in piccola parte passato in soluzione, sarebbe rimasto per la maggior parte in forma insolubile mescolato coi minerali di rame, sì da darci le masse oscure o screziate ricordate.

Il *crisocolla* si presenta amorfo, compatto, in massecole concrezionate, incrostante le roccie schistose, solo o mescolato col quarzo, con struttura varia, da quella dell'opale all'altra di una terra argillosa, presentante in taluni punti anche quella sferulitica, come fu osservato per una varietà di Boleo in California ed in esemplari anche del Chilì e della Siberia. È, come già si è detto, di un colore, che va dall'azzurro della turchese ed anche di cielo al bianco lievemente tinto in bleu; ma anche azzurro verdognolo, verde azzurrognolo, e verde netto, specialmente nelle vene e venuzze quarzose dall'aspetto opalino, passando anche per inquinazione in alcuni punti al bruno. La sua polvere è bianco-azzurrognola: translucido ad opaco; sempre fragile ed a frattura concoidale. La sua durezza è circa 3,5, scalfendo la calcite ed essendo scalfito dalla fluorina: il peso specifico alla temperatura di 23°,3 è di 2,40. La sua lucentezza va dal vitreo al resinoso, talvolta manca, specialmente nella parte bianca.

Nel tubo chiuso da acqua ed annerisce. Al cannello colorisce la fiamma in verde smeraldo, ma è infusibile. La perla al borace e al sal di fosforo da la colorazione caratteristica pel rame: colla soda si ottiene un globulo di rame metallico. Si decompone cogli acidi, gelatinizzando solo in parte: è attaccato parzialmente dall'ammoniaca dando una soluzione bleu.

L'analisi quantitativa, eseguita dal dott. Carlo Rimatori, mio assistente, sulle massecole più pure, quelle di colore della turchese, avrebbe dato:

SiO_2	36,43
CuO	39,65
Al_2O_3	3,22
Fe_2O_3, PbO	tracce
CaO	1,34
H_2O	19,50
	100,14

In quanto al minerale oscuro delle parti interne delle lenti si può subito comprendere facilmente che con l'analisi si sarebbero ottenuti risultati differenti, operando sulle varie secrezioni e di tanti differenti aspetti. Perciò ho fatto procedere all'analisi solo del minerale, che presenta uniforme il colore cioccolata, avendo avuta prima l'avvertenza di escludere tutte le massecole di calcopirite ed anche di quelle iridescenti, che circondano le mosche di quella, ed al dosaggio semplice del rame per la parte oscura più pura, d'aspetto metallico degli affioramenti.

L'analisi del minerale dell'interno delle lenti e che sembra una limonite color cioccolata, un po' rossastra, avrebbe dato al dott. Rimatori:

SiO_2	9,79
CuO	34,37
Fe_2O_3, FeO	38,01
Al_2O_3	0,28
CaO	tracce
PbO	0,60
H_2O	12,27
Residuo	2,56
CO_2, S e perdita	2,12
	100,00

Dalla composizione di questo minerale si può spiegare in qualche modo il suo basso peso specifico di 3,58 alla temperatura di 23,9° e che è inferiore a quello della stessa limonite, presentando una durezza però superiore al 5.

Il dosaggio pel rame della parte più pura degli affioramenti avrebbe dato:

$$Cu = 67,70.$$

Ora considerando che, non ostante la più accurata scelta, la sostanza conteneva sempre qualche quantità di carbonato assieme a sostanze estranee, sebbene la durezza sia enorme ed il peso specifico assai piú basso del normale, pure per l'elevato tenore del rame, l'aspetto metallico lucente della sostanza,

e fino ad un certo punto anche la colorazione, mi pare possiamo permetterci di concludere trattarsi realmente di *calcosina*. Quindi il giacimento cuprifero di *Bena (d)e Padru* fra i suoi minerali di rame comprenderebbe mescolati fra loro *calcosina, erubescite*, *calcopirite*, *crisocolla*, *malachite* ed *azzurrite*, che ho potuto vedere eccezionalmente in due punti. Questa miscela però si presenta così bene, che non dubito possa essere rimuneratrice pei coraggiosi, che ne hanno intrapresi i lavori, e nessuno più di me fa gli auguri per un brillante avvenire.

S'aggiunga che presso al contatto colle granuliti, e dentro le granuliti stesse si trovarono dei cubetti di *galena* e più numerose mosche di questo solfuro: nelle stesse granuliti in una spaccatura a 36 m. dall'imboccatura si è rinvenuta anche una vena di 10 cent. dl potenza di blenda, che farò esaminare dallo stesso mio assistente, il dott. Rimatori, perchè con altre faccia seguito al suo bello studio sulle blende per la ricerca del cadmio, potendo assicurare per ora che quella blenda non comprende argento.

Nell'isola bella, ricca di tanti minerali di argento, di piombo, di zinco e di ferro chiunque saluterà con piacere la lavorazione di una miniera di minerali di rame, ricordando specialmente, che tutte le ricerche praticate in tanti punti della Sardegna per l'estrazione di quel metallo, oggi ancora tanto prezioso, furono abbandonate, perchè nessun punto ha permesso di trarne partito con vantaggiosi risultati: basti a tal uopo ricordare quelle di Bau Talentino presso Tertenia, di Barisonis non lungi da Narcao nel Sulcis, oggi facente parte delle interessanti miniere di Rosas, di Baculoceddu (Su Spilloncargiu) appiè dell'eocene di Monte Cardiga, di Capo Marargiu in quel di Bosa, di Funtana Raminosa in quel di Gadoni, ecc., quasi dappertutto trovando noi i cosidetti minerali misti, di così difficile trattamento.

Chiudo la presente Nota dando alcuni cenni descrittivi di un minerale raro in natura e certamente nuovo per la Sardegna, la *vanadinite*, cioè il clorovanadato di piombo. A questa conclusione si arriva per la cristallizzazione della sostanza, e pe' suoi caratteri fisici e chimici. Trovasi la vanadinite in bei cristallini chiari colle forme del prisma esagono sulle due superficie di contatto di una frattura quasi verticale della granulite a 36 m. dall'imboccatura e che in qualche punto è appena visibile, proprio là presso la vena di blenda. Quelle due superficie sono coperte da spalmatura giallo cedro, alla sua volta rivestita da velamento bruno rossastro cristallino, e sopra quest'ultimo specialmente stanno i cristalli del clorovanadato di piombo.

I prismi esagoni finiscono colle due basi; con sicurezza non posso parlare di piramidi, ed eccezione di un cristallo, che finisce in punta molto acuta insieme ad altri più piccoli uniti ad esso. I cristalli più grossetti sono policromi come quelli delle tormaline elbane: i più perfetti sono i più corti; uno ha l'altezza di 2,3 mm. col diametro di 1,25 mm., giallo di solfo alle due estremità e giallo molto chiaro nel mezzo: in altri il cangiamento nella

colorazione procede dall' esterno all' interno dei cristalli, essendo bianchi o jalini alla superficie, mentre all' interno sono gialli: ve ne sono altri rosei ad una estremità, bianchi nel mezzo e gialli all'altra estremità; in taluni il giallo sbiadisce così da diventare i cristalli ad una estremità quasi incolori: non manca la colorazione giallo-melata ed in questi è più uniforme la colorazione. Più numerosi però compariscono i cristalli aghiformi, che sono i più lunghi, arrivando taluno a 10 mm. d'altezza per 0,75 mm. di diametro: sono generalmente incolori od assai lievemente tinti in giallognolo. Sono semitrasparenti o translucidi con lucentezza sericea, che passa al resinoso nei cristalli più grossi. Talvolta i cristalli aghiformi finissimi sono raggruppati in fascetti quasi bianchi, che prendono l'apparenza di fusi per essere i cristallini più interni più lunghi degli esterni. Vi sono anche delle incrostazioni bianco-giallognole. — La polvere è sempre bianco sporca. La durezza dei cristalli s'avvicina al 3° grado, il peso specifico alla temperatura di 22,2° è 6,78, ma nulla posso dire per ora della composizione chimica di questa rara sostanza, che solo si potrà avere, quando dalla gentilezza del signor Pietro Pintus, cui devesi anche il rinvenimento della vanadinite, avrò potuto avere materiale sufficiente per procedere ad una analisi quantitativa. La sostanza nel tubo chiuso decrepita e fonde ad elevata temperatura. Fonde facilmente in globulo giallo nella pinzetta di platino, che si fa oscuro sul carbone, dando alla fiamma di riduzione piombo metallico con aureola gialla di ossido di piombo. Col borace si ha bella perla trasparente di color verde bottiglia chiaro alla fiamma interna, mentre alla fiamma ossidante è giallo-verdastra oscura a caldo, più chiara a freddo. Colla perla satura d'ossido di rame si ha la reazione del cloro, del quale si nota svolgimento coll'acido cloridrico. In quest'acido concentrato si decompone, dando un bel liquido verde ed un deposito cristallino di cloruro di piombo: la soluzione diluita diventa azzurro molto chiaro. Nell'acido cloridrico e nitrico i cristalli diventano rossi: se in un vetrino d'orologio si versa lo stesso acido cloridrico a goccia a goccia i cristalli immersi nell'acido divengono subito rossi, poi giallo-verdastri, quindi passano al verde e diluendo danno colorazione azzurra, mentre i cristalli non invasi dall'acido, ma solo dai vapori acquistano una colorazione rossa stabile, comportamento caratteristico per l'acido vanadico, che ci è stata già manifestata dalla colorazione della perla e che ci viene data anche dalla seguente reazione: le soluzioni nitrica e cloridrica per aggiunta di acqua ossigenata si colorano in rosso; agitato questo liquido con etere, questo resta incoloro. La soluzione nitrica concentrata o diluita dà precipitato bianco caseoso con nitrato d'argento.

La vanadinite sarda si presenta, sebbene più raramente, anche in croste, che si trovano sopra il velamento rosso-oscuro, già ricordato, e talvolta formato da lamelline irregolari o da particelle minutissime cristalline, che danno

la reazione del vanadio, del piombo, del cloro e dello zinco; più spesso però stanno i cristallini sopra la spalmatura di color giallo cedro, tendente al verdiccio, finamente cristallino, ma più spesso di aspetto polveroso, sostanza che ha dato la reazione anche del rame.

Fisica. — *Spettri ultravioletti di assorbimento degli isomeri orto, meta e para* [1]. Nota I del dott. R. Magini, presentata dal Corrispondente A. Battelli.

1. Delle numerose ricerche fatte in questi ultimi anni sugli spettri di assorbimento a temperatura ordinaria presentati dai composti chimici *incolori* nel campo spettrale ultravioletto, la maggior parte riguarda lo studio di serie omologhe o di composti affini, tanto organici quanto inorganici. Di tal genere sono infatti i lavori di Stokes [2], Miller [3], Liveing e Dewar [4], Soret [5], Hartley e Huntington [6], di De Charbonnet [7], di Borel [8], Agafonoff [9], di Becquerel [10], e di Pauer [11]. In tutti questi lavori non vennero però mai confrontati direttamente i composti del carbonio che sono legati tra loro da una delle tante forme di isomeria; solo il Pauer nel suo importante lavoro studiò gli spettri di assorbimento dei tre Xileni e dell'etilbenzene e dimostrò non esistere tra di essi una relazione semplice.

Nel presente lavoro, come pure nell'altro che a questo farà subito seguito, e riguardante la isomeria stereochimica, io mi sono proposto di studiare il comportamento degli isomeri *orto, meta, para*, di fronte all'assorbimento dei raggi ultravioletti, nell'intento di vedere se esista — e nel caso affermativo, di quale natura sia — una influenza diretta e caratteristica della *posizione* di gruppi eguali uniti da legami uguali sugli spettri di assorbimento degli isomeri.

In attesa del completo esame delle altre isomerie, credo utile intanto rendere noti i risultati ottenuti per la isomeria *orto, meta, para* dei biderivati benzenici.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica della R. Università di Pisa.

(2) Phil. Trans. 1862.

(3) Ibid. 1862.

(4) Proc. Roy. Soc. t. 35, 1883.

(5) Arch. de Gen. T. 61, 1878; T. 63, id.; T. 6, 1880; T. 9 e T. 10, 1883; T. 23, 1890.

(6) Proc. of the Roy. Soc. 192, 1879; 221, 1882; Chem. Soc. 1880, 1882, 1891.

(7) C. R. Ac. des Sc. T. 93, 1881; T. 94 e 95, 1882; T. 96, 1883.

(8) C. R. T. 120.

(9) C. R. T. 126.

(10) Journ. de Phys. VIII, 1889.

(11) Wied. Ann. T. 61, 1897.

2. Nel mio studio mi sono valso di un reticolo concavo di diffrazione di 3 m. di raggio con relativa montatura e fenditura; di una lampada ad arco fra elettrodi metallici e di un vasetto di assorbimento per la soluzione del corpo in esame. Per fare le osservazioni e le misure, ho fotografato volta per volta lo spettro dato dal reticolo.

Il reticolo di Rowland veniva impiegato nel modo già descritto in una mia Nota precedente (1).

Come sorgente dei raggi ultravioletti mi serviva la suddetta lampada ad arco. Essa era fatta in guisa che si potessero ottenere contemporaneamente, oppure uno dopo l'altro, ma in modo rapido, tre archi fra elettrodi rispettivamente di ferro, di cobalto e di nichel, situati assai vicini tra loro. Si avevano così tre spettri di emissione sovrapposti, forniti di un numero sterminato di righe. Per aumentarne ancora la già sufficiente continuità, adoperavo degli elettrodi fatti di metalli impuri e procuravo che la posa non fosse troppo breve.

La lampada era posta in una scatola comprendente la fenditura, e veniva manovrata a mano per mezzo di viti, le cui teste uscivano dalla scatola, che durante le esperienze rimaneva perfettamente chiusa da ogni parte, fuorchè in corrispondenza della fenditura.

Tra questa e la lampada veniva posto il vasetto di assorbimento, composto di una lastra di vetro da specchi dello spessore di un centimetro con una finestra ovale, chiusa da due sottili lastrine di quarzo lavorate otticamente e mantenute aderenti alle superficie della lastra di vetro mediante piccole molle o viti di pressione.

3. Per esaminare le fotografie e fare il riconoscimento delle righe e delle loro lunghezze d'onda, ho tenuto il seguente metodo. Dopo aver fotografato con molta cura lo spettro ottenuto dall'arco fra elettrodi di ferro chimicamente puro, ho riconosciuto un numero considerevole di righe brillanti, sia mediante il confronto con altri spettri semplici già noti, sia mediante le tabelle date dal Kayser (2) ed il calcolo diretto colla formula proposta nella citata Nota. Ritrovati poi e riconosciuti quei medesimi raggi nello spettro risultante dalla parziale sovrapposizione dei tre spettri componenti, ho potuto determinare con sufficiente precisione la lunghezza d'onda di ogni altra riga dello spettro per mezzo di riporto su carta e successiva interpolazione grafica.

5. Gli isomeri studiati furono nove e ciè la *pirocatechina*, la *resorcina* e l'*idrochinone;* gli acidi *orto-*, *meta-*, *para- ossibenzoici;* gli acidi *orto-*, *meta-*, *para- amidobenzoici*. Ho anche stndiato gli acidi *ftalici*, ma non completamente, causa la quasi completa insolubilità dell'acido *tereftalico*.

(1) Rend. Acc. dei Lincei, V. XI, 2° sem. S. 5ª, fasc. 11°.

(2) Drude, Ann. T. 3°, 1900.

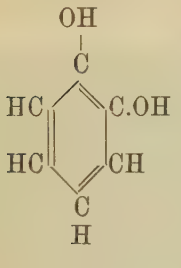
Le soluzioni in acqua distillata sono state studiate sotto lo spessore di *un centimetro*.

I resultati.

I. *Fenoli bivalenti.*

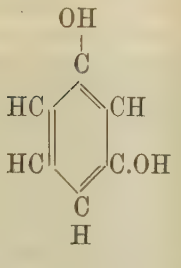
$C_6H_4(OH)_2$
p. m. 110

Pirocatechina



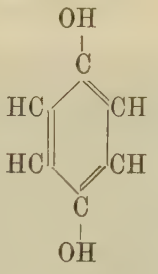
p. d. f. 104°

Resorcina



p. d. f. 118°

Idrochinone



p. d. f. 169°

Furono esaminati i prodotti di Kalbaum e di Merck. I risultati concordanti sono riportati nella tabella I, nella quale, come nelle seguenti, *tras.* significa spettro trasmesso sino a λ, cioè sino ad una certa lunghezza d'onda; *B*, banda di assorbimento; *s*, spettro interrotto bruscamente; *i*, intenso; *d.* debole; *ss*, spettro interrotto più bruscamente ancora; *dd*, debolissimo; *ass. cont.*, assorbimento continuo.

Tab. I.

Num. di litri H^2O per 1 gr. molec.	Pirocatechina $C_6H_4(OH)_2 = 1:2$	Resorcina $C_6H_4(OH)_2 = 1:3$	Idrochinone $C_6H_4(OH)_2 = 1:4$
250	tras. $\lambda = 2912$ B. *2912 — 2501* tras. 2501 — 2483 da $\lambda = 2483$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2890$ — — assorbimento continuo sino alla estremità dello spettro.	tras. $\lambda = 3057$ — — assorbimento continuo sino alla estremità dello spettro.
500	tras. $\lambda = 2875$ B. *2875 — 2598* tras. 2598 — 2395 da $\lambda = 2395$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2842$ B. *2842 (s) — 2625 (d)* tras. 2525 (*d*) — 2388 (*d*) da $\lambda = 2388$: ass. cont.	tras. $\lambda = 3021$ B. *3021 — 2631* tras. 2631 — 2588 (*d*) da $\lambda = 2588$: ass. cont.

(*Segue* TAB. I).

Num. di litri H^2O per 1 gr. molec.	PIROCATECHINA $C_6H_4(OH)_2 = 1:2$	RESORCINA $C_6H_3(OH)_2 = 1:3$	IDROCHINONE $C_6H_4(OH)_2 = 1:4$
1000	tras. $\lambda = 2859$ B. *2859 — 2660* (*d*) tras. 2660 (*d*) — 2373 da $\lambda = 2373$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2388$ lo spettro è straordinariamente debole fra *2800* e *2650*: si scorgono però tutti i raggi più intensi dello spettro emesso da $\lambda = 2388$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2976$ B. *2976 — 2772* tras. 2772 — 2574 da $\lambda = 2574$: ass. cont.
1500	tras. $\lambda = 2832$ (*d*) B. *2832 — 2765* tras. 2765 (*d*) — 2364 lo spettro è debolisslmo fra *2765* e *2650* da $\lambda = 2364$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2300$ lo spettro è assai debole fra *2800* e *2700* e differisce poco, meno che nell'intensità, dal precedente.	tras. $\lambda = 2941$ B. *2941 — 2788* (*i*) tras. 2788 (*i*) — 2546 (*d*) da $\lambda = 2546$: ass. cont.
2000	tras. $\lambda = 2343$ lo spettro è debolissimo fra *2700* e *2820* da 1344 : ass. cont.	lo spettro trasmesso non differisce sostanzialmente da quello emesso —	tras. $\lambda = 2912$ lo spettro è debole fra *2900* e *2800* tras. 2800 — 2519 (*s*) da $\lambda = 2519$: ass. cont.
3000	tras. $\lambda = 2300$ la banda è scomparsa quasi totalmente.	—	tras. $\lambda = 2501$ (*ss*) la banda è completamente scomparsa da $\lambda = 2501$: ass. cont.
4000	—	—	tras. $\lambda = 2300$ lo spettro è però debolissimo sino da $\lambda = 2501$.

Dalla precedente tabella si scorge che gli spettri di assorbimentro dei tre difenoli hanno a comune delle spiccatissime bande nella regione $\lambda = 2900 — \lambda\ 2500$. Dei tre isomeri, assorbenti in grado rilevantissimo, i composti *orto* e *meta*, presentano anche gli stessi *massimo* e *minimo* di trasparenza (fig. 1). Per l'idrochinone essi appariscono invece spostati verso la parte luminosa dello spettro.

L'idrochinone presenta, in confronto degli altri due isomeri, un singolare assorbimento nell'estremo ultravioletto, a cominciare da $\lambda = 2500$ all'incirca.

Le interruzioni brusche osservate in questa regione fanno pensare all'esistenza di una seconda banda; in favore di essa sta anche il fatto del fortissimo indebolimento che si manifesta nello spettro ottenuto con la soluzione 1/4000 *n* in corrispondenza della supposta banda. Anche gli altri due isomeri presen-

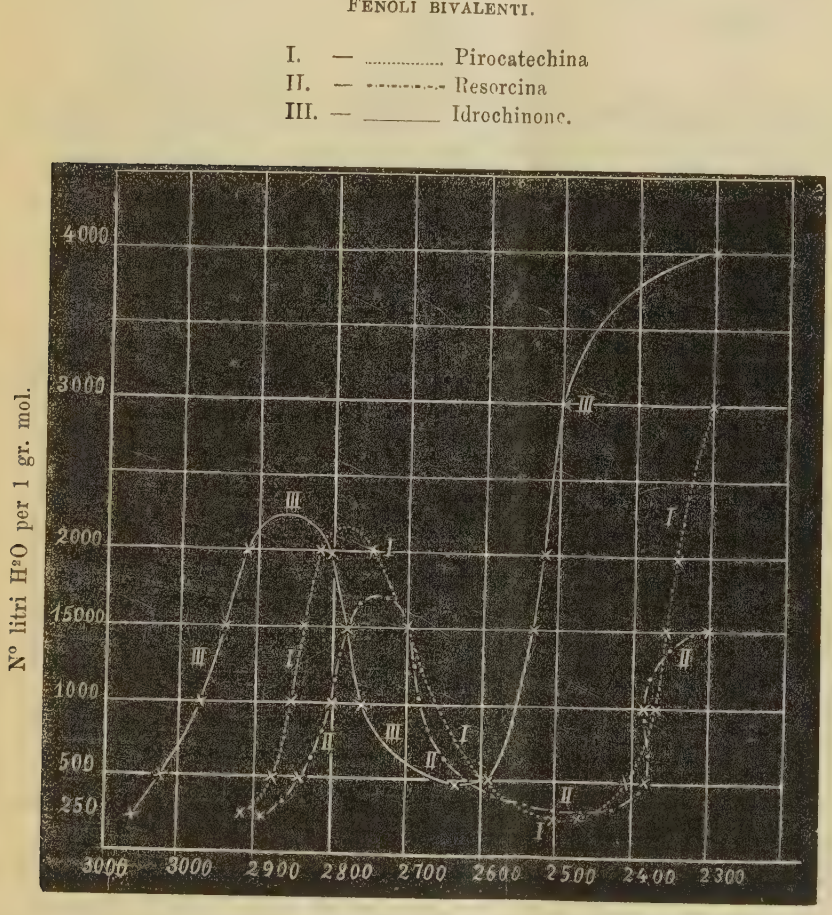


Fig. 1.

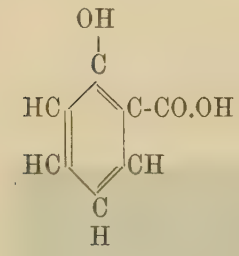
tano, per quanto in grado molto minore, qualcosa di analogo nelle vicinanze di $\lambda = 2388$ per la resorcina, e di $\lambda = 2370$ per la pirocatechina.

Considerato poi complessivamente il potere assorbente di questi tre isomeri, si può dire che essi, per grado di assorbimento crescente, possono essere posti in quest'ordine: resorcina, pirocatechina, idrochinone, ossia: *meta-*, *orto-*, *para-* biderivato.

II. *Acidi ossibenzoici.*

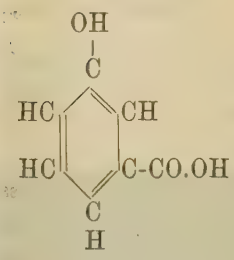
$C_6H_4(OH)(CO_2H)$
p. m. 138

Ac. o- ossibenzoico



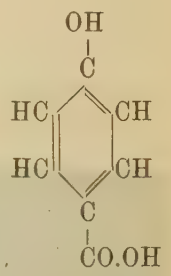
p. d. f. 155°

Ac. m- ossibenzoico



p. d. f. 200°

Ac. p- ossibenzoico



p. d. f. 210°

Furono esaminati i prodotti di Kalbaum e di Merck. I risultati sono quelli della seguente tabella.

Tab. II.

Num. di litri H^2O per 1 gr. molec.	Ac. o-ossibenzoico $C_6H_4(OH)(CO_2H) = 1:2$	Ac. m-ossibenzoico $C_6H_4(OH)(CO_2H) = 1:3$	Ac. p-ossibenzoico $C_6H_4(OH)(CO_2H) = 1:4 + (H_2O)$
250	tras. $\lambda = 3210$ B. *3210 — 2628* tras. 2628 — 2575 da $\lambda = 2575$: ass. cont.	tras. $\lambda = 3057$ — — da $\lambda = 3557$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2912$ (*d*) — — da $\lambda = 2912$: ass. cont.
500	tras. $\lambda = 3188$ (*d*) B. *3188 (d) — 2631 (d)* tras. 2631 (*d*) — 2537 da $\lambda = 2537$: ass. cont.	tras. $\lambda = 3021$ B. *3021 — 2635 (d)* tras. 2635 = 2575 (*d*) da $\lambda = 2575$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2900$ (*d*) — — da $\lambda = 2900$: ass. cont.
1000	tras. $\lambda = 3099$ B. *3099 — 2768* trasmesso debolmente: 2768 — 2483 (*d. d.*) (è debolis. 2768 — 2679) da $\lambda = 2483$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2947$ (*d*) B. *2947 — 2768 (d)* tras. 2768 (*d*) — 2541 (*d*) da $\lambda = 2541$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2844$ (*d*) — — — — da $\lambda = 2844$ (*d*) : ass. cont.

(*Segue* TAB. II).

Num. di litri H^2O per 1 gr. molec.	AC. O-OSSIBENZOICO $C_6H_4(OH)(CO_2H) = 1:2$	AC. M-OSSIBENZOICO $C_6H_4(OH)(CO_2H) = 1:3$	AC. P-OSSIBENZOICO $C_6H_4(OH)CO_2H) = 1:4 + (H_2O)$
1500	tras. $\lambda = 3021$ R. *3021 — 2844* tras. 2844 — 2472 (*d*) (lo sp. è debole fra $\lambda =$ 2844 e $\lambda = 2788$) da $\lambda = 2472$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2929$ (*d*) B. *2929 — 2844* (più che una banda esiste un forte indebolimento fra $\lambda = 2950$ circa e $\lambda = 2800$) tras. 2844 — 2470 da $\lambda = 2470$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2741$ (*d*) — — — — da $\lambda = 2741$: ass. cont.
2000	tras. $\lambda = 2929$ B. *2929 — 2851* (la banda può dirsi quasi scomparsa; lo spettro è trasmesso debolmente da $\lambda = 3021$ a $\lambda = 2929$) trasmesso intensamente : 2851 — 2439 (*ss*) da $\lambda = 2439$ (*ss*) : ass. cont.	tras. $\lambda = 2470$ la banda può dirsi scomparsa: lo spettro è però debolissimo fra $\lambda = 2900$ e $\lambda = 2800$ circa. — — da $\lambda = 2470$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2725$ — — — — — — da $\lambda = 2725$: ass. cont.
3000	tras. $\lambda = 2439$ (*s*) lo spettro non differisce molto dal precedente: è però più lieve l'indebolimento in corrispondenza della banda: e cioè fra $\lambda = 3020$ e 2850 da $\lambda = 2439$ (*s*) : ass. cont.	tras. $\lambda = 2395$ l'indebolimento della regione 2900 — 2800 è scomparso completamente. da $\lambda = 2395$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2617$ — — — — — — da $\lambda = 2617$: ass. cont.
4000	Lo spettro non differisce molto dal precedente: si scorge solo qualche raggio intenso dopo $\lambda = 2439$.	tras. $\lambda = 2382$ da $\lambda = 2382$: ass. cont.	tras. $\lambda = 2606$ (*d*) da $\lambda = 2606$ (*d*) ass. cont.
5000	Lo spettro può dirsi trasmesso; ma è debole molto in corrispondenza della seconda banda.	Lo spettro è trasmesso tutto, ma debolmente.	tras. $\lambda = 2588$ (*d*) da $\lambda = 2588$ (*d*) : ass. cont.
10,000	— —	— —	tras. $\lambda = 2406$ (lo spettro è molto debole sino da 2574) da $\lambda = 2406$: ass. cont.
20,000	— —	— —	tras. $\lambda = 2300$ lo spettro è trasmesso integralmente.

Gli spettri di assorbimento dei tre acidi isomeri non hanno alcuna analogia fra loro ; se si confrontano gli spettri dell'acido *ortoossibenzoico* con quelli dell'acido *metaossibenzoico* si scorge che, a parità di diluizione, i termini delle rispettive bande posti dalla parte più refrangibile, sono sen-

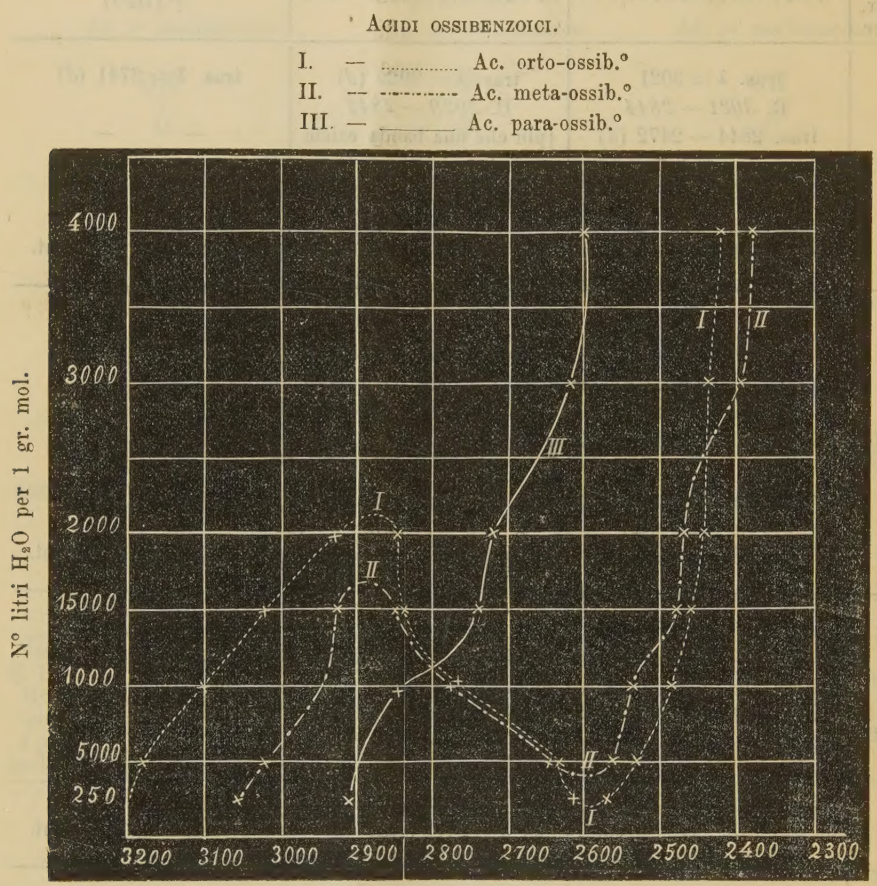


Fig. 2.

sibilmente gli stessi. Essi hanno anche lo stesso *massimo* e lo stesso *minimo* di trasparenza (fig. 2). Le bande del primo isomero (*orto*) sono però più estese verso lo spettro luminoso, e si manifestano ad una minore diluizione che non quelle del secondo (*meta*).

L'isomero *para* non presenta bande nel suo spettro di assorbimento, a meno che l'assorbimento energico presentato, anche a forti diluizioni, nella parte più refrangibile, non sia esso stesso l'effetto di una larga banda comprendente tutta la regione estrema ed evanescente coll'aumentare della diluizione soltanto dalla parte meno rifrangibile, sino a sparire. Il che sarebbe,

peraltro, contrario a quello che generalmente avviene per le bande di assorbimento, che vanno restringendosi da ambe le parti quando anmenta la diluizione della soluzione in esame. Comunque, l'acido *paraossibenzoico* è uno dei pochissimi derivati del benzene che presentano un assorbimento di questo genere, ed è quindi da aggiungersi all'iodobenzene, all'anilina e alla piridina, composti ad assorbimento continuo, già studiati dal Pauer.

L'acido ortossibenzoico manifesta invece una seconda banda nell'estremo ultravioletto in corrispondenza di $\lambda = 2439$.

Considerato nel suo complesso l'assorbimento presentato da questi tre isomeri, si può dire che esso è fortissimo per tutti e tre; non riesce però facile stabilire un confronto diretto fra i rispettivi assorbimenti, perchè le soluzioni concentrate presentano un andamento differente da quello delle soluzioni diluite; così, per esempio, per la soluzione 1/250 *n* il composto *para* è più assorbente del composto *meta*, mentre avviene perfettamente il rovescio per la soluzione 1/3000 *n* (fig. 2).

Dalla tabella apparisce però che — ad eccezione forse della soluzione 1/2000 *n* — il composto *meta* è più trasparente del composto *orto*; per le diluizioni superiori a quest'ultima i tre isomeri possono, per grado di assorbimento crescente, essere messi in questo ordine: *meta-*, *orto-*, *para-*.

Confrontando poi la posizione delle bande dei fenoli bivalenti con quella degli acidi ossibenzoici, si scorge subito che le bande di questi ultimi sono fortemente spostate verso la parte visibile dello spettro. Ciò è forse dovuto alla introduzione di un *carbossile* nella molecola.

Nella seconda parte riferirò le osservazioni sul comportamento degli acidi *amidobenzoici* e *ftalici* e presenterò le conclusioni di questo primo studio sulle isomerie.

Chimica. — *Sulle relazioni fra le proprietà dei varî corpi come solventi crioscopici e le loro costanti di cristallizzazione.* Nota I di G. Bruni e M. Padoa, presentata dal Socio G. Ciamician.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

ELEZIONI DI SOCI

Colle norme stabilite dallo Statuto e dal Regolamento, si procedette alle elezioni di Soci e Corrispondenti dell'Accademia. Le elezioni dettero i risultati seguenti per la Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali:

Furono eletti Soci nazionali:

Nella Categoria I, per la *Geografia matematica e fisica*: Dalla Vedova Giuseppe.

Nella Categoria II, per la *Fisica*: Naccari Andrea.

Nella Categoria III, per la *Geologia e Paleontologia*: De Stefani Carlo.

Nella Categoria IV, per l'*Agronomia*: Borzì Antonio; per la *Fisiologia*: Fano Giulio; per la *Patologia*: Maffucci Angelo.

Furono eletti Corrispondenti:

Nella Categoria I, per la *Meccanica*: Pizzetti Paolo.

Nella Categoria II, per la *Chimica*: Angeli Angelo.

Nella Categoria IV, per la *Zoologia e Morfologia*: Fusari Romeo; per la *Fisiologia*: Stefani Aristide.

Furono inoltre eletti Soci stranieri:

Nella Categoria I, per la *Matematica*: Hilbert David; per la *Meccanica*: van der Waals Giovanni D.

Nella Categoria II, per la *Fisica*: Thomson Giacomo e Becquerel Enrico.

Nella Categoria III, per la *Geologia e Paleontologia*: Lydekker Riccardo.

Nella Categoria IV, per la *Zoologia e Morfologia*: Wilson Edmondo B.; per l'*Agronomia*: Schlösing Teodoro e Sorauer Paolo; per la *Patologia*: Marchand Felice.

L'esito delle votazioni venne proclamato dal Presidente con Circolare del 14 luglio 1903; le elezioni dei Soci nazionali e stranieri furono sottoposte all'approvazione di S. M. il Re.

V. C.